

533,746

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
3. Juni 2004 (03.06.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/046452 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: D06M 15/643,
13/463, A61K 7/06, C11D 3/37, D21H 17/59, 17/07,
C08L 83/02

B-5030 Gembloux (BE). DELPLANQUE, Patrick,
Firmin, August [BE/BE]; Lange Meire 29, B-9270
Laarne (BE). JOHNSTON, James, Pyott [GB/BE]; St.
Gudaladreef 11, B-1785 Merchtem (BE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/050772

(22) Internationales Anmeldedatum:
31. Oktober 2003 (31.10.2003)

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD,
GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN,
MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 51 525.5 4. November 2002 (04.11.2002) DE

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD,
TG).

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US*): GE BAYER SILICONES GMBH & CO. KG
[DE/DE]; Gebäude V 7, 51368 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): LANGE, Horst
[DE/DE]; Tiefbauweg 34, 44879 Bochum (DE). ROOS,
Christopher [DE/DE]; Rybniker Strasse 6, 51065 Köln
(DE). WAGNER, Roland [DE/DE]; Meerstrasse 24,
53757 Bonn (DE). KROPFGANS, Martin [DE/DE];
Auf dem Broich 22, 51519 Odenthal (DE). GRAY-
DON, Andrew, Russell [GB/GB]; 150 Whitehall Road,
Flat A, Gateshead, Tyne and Wear NE8 1TP (GB).
HARTSHORN, Richard, Timothy [GB/US]; 3744
Ashworth Drive, #B, Cincinnati, OH 45208 (US). BOU-
TIQUE, Jean-Pol [BE/BE]; 32, rue Emile Labarre,

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu ver-
öffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibüchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: FORMULATIONS USED FOR THE TREATMENT OF SUBSTRATE SURFACES

(54) Bezeichnung: FORMULIERUNGEN ZUR OBERFLÄCHENBEHANDLUNG VON SUBSTRATEN

(57) Abstract: The invention relates to formulations containing at least one nitrogen-free polysiloxane compound, at least one polyamino polysiloxane and/or polyammonium polysiloxane compound, and/or at least one amino polysiloxane and/or ammonium polysiloxane compound, and an optional silicone-free cationic surfactant, a coacervate phase-forming agent, and carrier substances. Also disclosed are a method for the production of the inventive formulations and the use thereof for treating natural and synthetic fibrous materials.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft Formulierungen enthaltend mindestens eine stickstofffreie Polysiloxan-Verbindung, mindestens eine Polyamino- und/oder Polyammonium-Polysiloxan-Verbindung und/oder mindestens eine Amino- und/oder Ammonium-Polysiloxan-Verbindung, sowie gegebenenfalls ein silikonfreies kationisches Tensid, einen Koazervatphasenbildner und Trägersubstanzen, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung zur Behandlung von natürlichen und synthetischen faserartigen Materialien.

WO 2004/046452 A2

FORMULIERUNGEN ZUR OBERFLÄCHENBEHANDLUNG VON SUBSTRATEN

BESCHREIBUNG:

5

Die Erfindung betrifft Formulierungen auf Polysiloxan-Basis, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung, insbesondere zur Behandlung von Textilien und anderen natürlichen und synthetischen faserartigen Materialien.

10 Aminogruppen enthaltende Polysiloxane sind als textile Weichmacher bekannt (EP 441530). Die Einführung von durch Ethylenoxid-/Propylenoxideinheiten modifizierten Aminostrukturen als Seitenketten bewirkt eine Verbesserung des Effekts (US 5,591,880, US 5,650,529). Die Alkylenoxideinheiten erlauben hierbei die gezielte Einstellung der hydrophilen-hydrophoben Balance.

15 Es ist ebenfalls vorgeschlagen worden, α,ω -epoxymodifizierte Siloxane mit α,ω -aminofunktionalisierten Alkylenoxiden umzusetzen, und diese Produkte als hydrophile Weichmacher einzusetzen (US 5,807,956, US 5,981,681).

Zur Verbesserung der Substantivität sind Versuche unternommen worden, quartäre Ammoniumgruppen in alkylenoxidmodifizierte Siloxane einzuführen.

20 Verzweigte alkylenoxidmodifizierte Polysiloxanquats („Polysiloxanquats“ = quaternäre Ammoniumgruppen-enthaltende Polysiloxane) sind aus α,ω -OH terminierten Polysiloxanen und Trialkoxysilanen durch Kondensation synthetisiert worden. Die quartäre Ammoniumstruktur wird über das Silan eingebracht, wobei das quartäre Stickstoffatom durch Alkylenoxideinheiten substituiert ist (US
25 5,602,224).

Streng kammartige alkylenoxidmodifizierte Polysiloxanquats sind ebenfalls beschrieben worden. Die Hydroxylgruppen von kammartig substituierten Polyethersiloxanen werden mit Epichlorhydrin (US 5,098,979) oder Chloressigsäure (US 5,153,294, US 5,166,297) in die entsprechenden
30 Chlorderivate überführt. Anschließend erfolgt eine Quaternierung mit tertiären Aminen.

In US 6,242,554 werden α,ω -difunktionelle Siloxanderivate beschrieben, die jeweils über eine separate quartäre Ammonium- und Alkylenoxideinheit verfügen. Diese Materialien zeichnen sich durch eine verbesserte Kompatibilität zu polaren Umgebungen aus.

5 Die Reaktion von α,ω -Diepoxiden mit tertiären Aminen in Gegenwart von Säuren liefert α,ω -diquartäre Siloxane, welche zu Haarpflegezwecken eingesetzt werden können (DE-A-37 19 086). Neben tetraalkylsubstituierten quartären Ammoniumstrukturen werden auch aromatische Imidazoliniumderivate beansprucht.

10 Eine Verringerung der Auswaschbarkeit aus Haaren kann erzielt werden, wenn die α,ω -Diepoxide mit di-tertiären Aminen in Gegenwart von Säuren zu langkettigen polyquartären Polysiloxanen umgesetzt werden (EP-A-282 720). Aromatische quartäre Ammoniumstrukturen werden nicht offenbart.

Derartige polyquaternäre Imidazoliniumderivate werden in US 6,240,929
15 behandelt. Diese kationischen Verbindungen sollen eine weiter erhöhte Kompatibilität gegenüber den in kosmetischen Formulierungen vorhandenen anionischen Tensiden besitzen. Allerdings bezieht sich die Auswaschbeständigkeit aus Haaren auf den kurzzeitigen Angriff von vornehmlich Wasser und sehr milden, die Haut nicht irritierenden Tensiden, während waschbeständige, hydrophile
20 Weichmacher für Textilien dem Angriff konzentrierter Tensidlösungen mit hohem Fett- und Schmutzlösevermögen zu widerstehen haben. Erschwerend kommt hinzu, daß moderne Waschmittel stark alkalische Komplexbildner, oxydativ wirkende Bleichmittel und komplexe Enzymsysteme enthalten und die Fasern der Einwirkung oftmals über Stunden bei erhöhten Temperaturen ausgesetzt sind.

25 Hoch geladene, sehr hydrophile synthetische polykationische Verbindungen sind ebenfalls in der Lage, die Kompatibilität mit anionischen Tensidsystemen zu verbessern (US 6,211,139) oder in Gegenwart von Lösungen anionischer Tenside mit Fasern zu assoziieren (WO 99/14300). In der letztgenannten Schrift werden u.a. Polyimidazoliniumderivate beschrieben. Mischungen kationischer
30 Polysaccharidderivate mit Polysiloxanen sind ebenfalls untersucht worden (J.V.Gruber et. al., Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 19 (2000) 127 – 135).

Es ist weiterhin bekannt, kohlenwasserstoffbasierte Quats, die beispielsweise in Weichspülern umfangreich eingesetzt werden, mit Polysiloxanen zu kombinieren.

5 So ist vorgeschlagen worden, Siliconöle bestimmter Viskositäten mit kationischen Tensiden zu emulgieren und diese Emulsionen in Weichspülerformulierungen einzuarbeiten, die weitere kationische Tenside enthalten (WO 00/71806 und WO 00/71807). In US 4,961,753 werden Kohlenwasserstoffquats mit einer Mischung aus hochviskosen und niedrigviskosen Polysiloxanen kombiniert.

10 Emulsionen von kohlenwasserstoffbasierten Quats (silikonfreie quaternäre Ammoniumverbindungen mit Kohlenwasserstoffresten) mit hochgradig verzweigtem oder vernetztem Polydimethylpolysiloxan (PDMS) werden in der US 4,908,140 beansprucht. Gemäß US 4,978,462 soll mit Vorteil einem solchen System noch geradkettiges PDMS zugesetzt werden.

15 Die Kombination kohlenwasserstoffbasierter Quats mit OH-terminierten Polysiloxanen als Textilweichmacher wird in der WO 98/50502 beansprucht.

Kombinationen von kohlenwasserstoffbasierten Quats mit Siloxanen aus den Gruppen der unfunktionalisierten Polydimethylsiloxane, Aminosiloxane oder Polyethersiloxane werden in WO 95/24460 als Bestandteile von Weichspülerformulierungen beschrieben.

20 Gemäß US 5,852,110 und US 6,090,885 werden Amino-siloxanemulsionen durch alkalische Polymerisation in Gegenwart kationischer Tenside hergestellt.

Schließlich ist es aus GB 1 549 180 bekannt, durch alkalische Polymerisation in Gegenwart kationischer Tenside gewonnene Emulsionen unfunktionalisierter Polysiloxane mit weiterem Kohlenwasserstoffquat zu kombinieren. Alternativ hierzu sollen die kohlenwasserstoffbasierten Quats aber auch gemeinsam mit α,ω -diquaternären Polysiloxanen oder kammartig substituierten polyquaternären Polysiloxanen bzw. Aminosiloxanen eingesetzt werden.

30 Keiner der behandelten Vorschläge stellt eine befriedigende Lösung für das Problem dar, den durch die Verwendung von Siliconen grundsätzlich möglichen, weichen Griff von textilen Materialien unmittelbar während des Waschprozesses

mit auf anionischen Tensiden beruhenden modernen Voll- und
Feinwaschmittelsystemen zu erreichen.

In den WO 02/10256, WO 02/10257 und WO 02/10259 werden
Siliconmaterialien beansprucht, die ein Weichmachen von Textilien während des
5 Waschprozesses mit derartigen Waschmittelsystemen ermöglichen. Die US
Offenlegungsschrift 2002/0103094 behandelt die Verwendung der genannten
Siliconmaterialien in Textilpflegeformulierungen.

Eine weitere Verbesserung der Leistungsfähigkeit der vorstehend
beschriebenen Siloxansysteme hinsichtlich der erreichbaren Weichheit der
10 behandelten Fasern, insbesondere bei gleichbleibender oder verbesserter
Substantivität (Haftung der Siloxansysteme auf der Faser), der Flexibilität bei der
Formulierung der Siloxansysteme und der Darreichungsform insbesondere in
Richtung auf eine Verringerung der notwendigen Einsatzmengen und der
Materialkosten ist sehr wünschenswert.

Es ist somit eine Aufgabe der Erfindung, Formulierungen auf
15 Polysiloxanbasis insbesondere zur Behandlung von Textilien und anderen
natürlichen und synthetischen faserartigen Materialien wie z.B. Papierfasern und
Haare bereitzustellen, die derartigen Materialien bzw. Substraten, bevorzugt
Textilmaterialien, eine silicontypische Weichheit, eine verbesserte Elastizität und
20 verringerte Knitterneigung insbesondere in Gegenwart von anionischen Tensiden
oder anderen anionischen oberflächenaktiven Mitteln zur Faservorbehandlung
verleiht, wie sie z.B. bei der Verwendung in Waschmittelsystemen und bei der
Ausrüstung vorbehandelter Fasern auftritt. Gleichzeitig sollten die Formulierungen
über eine hohe Substantivität auf den Substratoberflächen verfügen.

Es ist eine weitere Aufgabe der Erfindung, die Verwendung dieser
25 Formulierungen als Bestandteil separater Weichmachersysteme nach der
Durchführung der Wäsche von Fasern, als Bestandteil von Weichmachersystemen
für Vliese, wie Papier und Textilien, als Bestandteil von Systemen zur textilen
Erstausrüstung, als Bügelhilfe und Mittel zur Verhinderung bzw.
30 Rückgängigmachung von Textilverknitterungen sowie als Bestandteil von
kosmetischen Systemen zur Behandlung von Haaren und Haut bereitzustellen.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung besteht in der Bereitstellung von Formulierungen auf Polysiloxanbasis, die durch einfaches Variieren der Zusammensetzungsverhältnisse der enthaltenden Komponenten flexibel auf die Art der zu behandelnden Substrate und die Behandlungsbedingungen eingestellt werden können. Ferner sollten es die Formulierungen ermöglichen, die zur Erzielung der gewünschten Eigenschaften der zu behandelnden Substrate erforderlichen Mengen und/oder die Verwendung teurer Polysiloxan-Komponenten, wie z.B. sogenannter Polysiloxan-Quats zu reduzieren, ohne dass eine Verschlechterung der gewünschten Eigenschaften der zu behandelnden Substrate eintritt.

Es wurde überraschend gefunden, daß bestimmte Mehrkomponenten-Formulierungen von insbesondere polysiloxanhaltigen Verbindungen die vorstehende Aufgabe lösen können und preiswerte und gleichwohl äußerst wirksame Mittel zur Behandlung bestimmter Materialien, wie insbesondere Fasermaterialien darstellen.

Die vorliegende Erfindung stellt somit eine Formulierung bereit, die enthält:

- a) mindestens eine stickstofffreie Polysiloxan-Verbindung,
- b) mindestens eine Polyamino- und/oder Polyammonium-Polysiloxan-Verbindung b1) und/oder mindestens eine Amino- und/oder Ammonium-Polysiloxan-Verbindung b2),
- c) wahlweise ein oder mehrere silikonfreie Tenside,
- d) wahlweise einen oder mehrere Koazervatphasenbildner,
- e) wahlweise eine oder mehrere Trägersubstanzen.

Die erfindungsgemäße Formulierung enthält bevorzugt, bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten a) und b) 5 bis 99 Gew.-% der Komponente a) und 1 bis 95 Gew.-% der Komponente b). Bevorzugter beträgt die Menge der Komponente a) 20 bis 90 Gew.-% und die Menge der Komponente b) 10 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt beträgt die Menge der Komponente a) 30 bis 90 Gew.-% und die Menge der Komponente b) 10 bis 70 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten a) und b).

Die wahlweise vorhandenen Trägersubstanzen der Komponente e) werden bevorzugt aus festen Trägersubstanzen f) und/oder flüssigen Trägersubstanzen g), ausgewählt, die weiter unten genauer beschrieben sind.

Die erfindungsgemäße Formulierung enthält bevorzugt 0 bis 1500, 5 bevorzugter 0 bis 1000, noch bevorzugter 0 bis 500, noch bevorzugter 0 bis 300 und am meisten bevorzugt 0 bis 150 Gewichtsteile der wahlweise vorhandenen Komponenten c), d) und e), bezogen auf 100 Gewichtsteile der Komponenten a) und b).

Die Komponente c) wird bevorzugt in Mengen von 0 bis 70, bevorzugter 0 10 bis 50 und besonders bevorzugt 0 bis 30 Gewichtsteilen je 100 Gewichtsteile der Gesamtmenge der Komponenten a) und b) zugesetzt. Falls die Komponente c) in der erfindungsgemäßen Formulierung vorliegt, ist sie in Mengen von > 0 Gewichtsteilen, bevorzugt $> 0,1$ Gewichtsteilen je 100 Gewichtsteile der Gesamtmenge der Komponenten a) und b) enthalten.

Die Komponente d) wird bevorzugt in Mengen von 0 bis 10, bevorzugter 0 15 bis 3, besonders bevorzugt 0 bis 1,5 und am meisten bevorzugt von 0 bis 0,9 Gewichtsteilen je 100 Gewichtsteile der Gesamtmenge der Komponenten a) und b) zugesetzt. Falls die Komponente d) in der erfindungsgemäßen Formulierung vorliegt, ist sie in Mengen von > 0 , bevorzugt $> 0,01$ Gewichtsteilen, bevorzugt 20 maximal bis 1 Gewichtsteil je 100 Gewichtsteile der Gesamtmenge der Komponenten a) und b) enthalten.

Die Komponente f) wird bevorzugt in Mengen von 0 bis 710, bevorzugter 0 bis 300 und besonders bevorzugt von 0 bis 100 Gewichtsteilen je 100 25 Gewichtsteile der Gesamtmenge der Komponenten a) und b) zugesetzt. Falls die Komponente f) in der erfindungsgemäßen Formulierung vorliegt, ist sie in Mengen von > 0 Gewichtsteilen, bevorzugt > 5 Gewichtsteilen je 100 Gewichtsteile der Gesamtmenge der Komponenten a) und b) enthalten.

Die Komponente g) wird bevorzugt in Mengen von 0 bis 710, bevorzugter 0 bis 300 und besonders bevorzugt von 0 bis 100 Gewichtsteilen je 100 30 Gewichtsteile der Gesamtmenge der Komponenten a) und b) zugesetzt. Falls die Komponente g) in der erfindungsgemäßen Formulierung vorliegt, ist sie in Mengen

von > 0 Gewichtsteilen, bevorzugt > 5 Gewichtsteilen je 100 Gewichtsteile der Gesamtmenge der Komponenten a) und b) enthalten.

Die Komponente e), d.h. die Komponente f) und/oder g) wird bevorzugt in Mengen von 0 bis 1420, bevorzugter 0 bis 600 und besonders bevorzugt von 0 bis 200 Gewichtsteilen je 100 Gewichtsteile der Gesamtmenge der Komponenten a) und b) zugesetzt.

Die Komponente a) der erfindungsgemäßen Formulierung stellt eine stickstofffreie Polysiloxan-Verbindung dar. Dabei handelt es sich bevorzugt um geradkettige, cyclische, verzweigte oder partiell vernetzte Polydiorganosiloxane, worin die Organogruppe bevorzugt ausgewählt wird aus: C₁ bis C₆ Alkylgruppen, Polyalkylenoxygruppen, deren Endgruppen Hydroxy-, Ether- oder Estergruppen sein können, und die bevorzugt über Alkylengruppen an das Silizium gebunden sind, und Arylgruppen, und wobei die Polydiorganosiloxane am Silizium gegebenenfalls funktionelle Gruppen, wie insbesondere Hydroxyl- und Alkoxygruppen aufweisen können, wobei stickstoffhaltige Gruppen ausgenommen sind. Besonders bevorzugt werden die Organogruppen ausgewählt aus Methyl, Ethyl, Butyl, Phenyl, Poly(ethylenoxy)- und Co-poly(ethylenoxy)(propylenoxy)-Gruppen. Am meisten bevorzugt sind Polydialkylsiloxane, insbesondere Polydimethylsiloxane. Die stickstofffreien, funktionalisierten oder unfunktionalisierten Polysiloxan-Verbindungen gemäß Komponente a), insbesondere die Polydimethylsiloxane, weisen zweckmäßig eine Viskosität im Bereich von 100 bis 50.000.000 mPa.s, bevorzugt von 10.000 bis 20.000.000 mPa.s, bevorzugter von 10.000 bis 10.000.000 mPa.s, noch bevorzugter zwischen 100.000 und 10.000.00 mPa.s, wie zwischen 100.000 und 1.000.000 mPas und zwischen 1.000.000 und 10.000.000 mPas bei 25°C und einem Schergeschwindigkeitsgefälle von $D = 1 \text{ s}^{-1}$ auf.

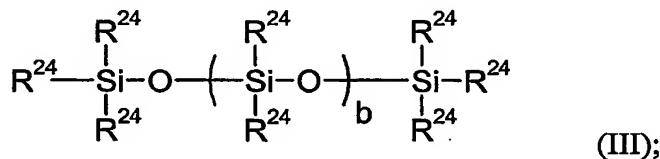
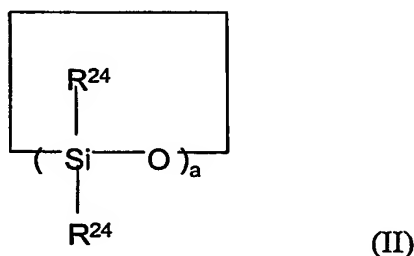
Bei den Polysiloxan-Verbindungen gemäß Komponente a), die funktionelle Gruppen aufweisen, handelt es sich beispielsweise um α,ω -dihydroxyterminierte Polydimethylsiloxane.

Die Menge der Komponente a), bezogen auf die Gesamtmenge der Formulierung, liegt bevorzugt im Bereich von 0,3 Gew.-% bis 99 Gew.-%,

bevorzugt von 1,2 Gew.-% bis 90 Gew.-%, noch bevorzugter von 1,8 Gew.-% bis 80 Gew.-%, und am meisten bevorzugt von 5 Gew.-% bis 70 Gew.-%.

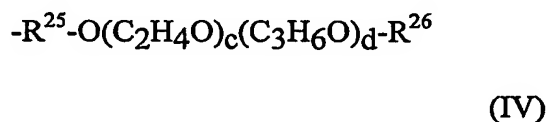
Beispiele der Polysiloxan-Verbindungen gemäß der Definition der Komponente a) sind zum Beispiel beschrieben in "Silicone Surfactants", Hrsg: R. M. Hill, Surfactant Science Series, Bd. 86, Marcel Dekker, Inc., 1999.

Bevorzugte Polysiloxan-Verbindungen gemäß der Definition der Komponente a) schließen beispielsweise Siliconpolymere der Formeln (II) bis (III) ein:



und Mischungen davon,

worin R^{24} jeweils unabhängig voneinander ausgewählt wird aus der Gruppe, die besteht aus: Hydroxylgruppen, linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylgruppen mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen, linearen, verzweigten oder cyclischen Alkenylgruppen mit 2 bis 22 Kohlenstoffatomen, linearen, verzweigten oder cyclischen Alkoxygruppen mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, Phenyl; Alkylarylgruppen mit 7 bis 20 Kohlenstoffatomen; Arylalkylgruppen mit 7 bis 20 Kohlenstoffatomen, einer Poly(ethylenoxid/propylenoxid)-Copolymergruppe der allgemeinen Formel (IV):



worin R^{25} eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkandiylgruppe mit 3 bis 22 Kohlenstoffatomen ist, die gegebenenfalls durch eine oder mehrere Sauerstoffatome unterbrochen sein kann, und R^{26} unabhängig ausgewählt wird aus

der Gruppe, die besteht aus Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 16 Kohlenstoffatomen und einer Acetylgruppe, worin der Index a zweckmäßig so gewählt wird, dass die Viskosität des stickstofffreien Siliconpolymers der Formel (II) für die bei 25°C flüssigen Derivate dieser Klasse zwischen 1 bis 20 mPa·s liegt und der Index b zweckmäßig so gewählt wird, dass die Viskosität des stickstofffreien Siliconpolymers der Formel (III) für die bei 25°C flüssigen Derivate dieser Klasse zwischen 1 bis 50.000.000 mPa·s liegt. Der Index „a“ bzw. der mittlere Polymerisationsgrad als M_n liegt bevorzugt bei 3 bis 6 und der Index „b“ bzw. der mittlere Polymerisationsgrad als M_n liegt bevorzugt bei 300 bis 5000; wobei die in der vorliegenden Anmeldung gegebenen Viskositätswerte bei einer Temperatur von 25 °C und einem Schergeschwindigkeitsgefälle von $D = 1 \text{ s}^{-1}$ gemessen werden; und worin $c + d = 1$ bis 10000 ist, und $c = 1$ bis 10000 und $d = 0$ bis 100 ist, und die Ethylenoxy- und Propylenoxy-Gruppen statistisch oder blockartig, bevorzugt statistisch angeordnet sind.

Beispiele der stickstofffreien Siliconpolymere der Formel (III) sind die sogenannten Silwet® Verbindungen von OSi Specialties der Crompton, Middlebury, Connecticut, USA, oder Tegostab von Goldschmidt, Essen oder die SF PU-Schaumstabilisatortypen von GE Bayer Silicones GmbH & Co KG, Leverkusen, bezogen werden können.

Weitere Beispiele der Verbindungen der Formeln (II) und (III) sind Polydimethylsiloxanöle z.B. der Firma GE Bayer Silicones GmbH & Co. KG der Baysilone M-Reihe oder Silikonöle der 200-er-Reihe von Dow Corning.

Die bevorzugte Menge der Komponente a) in der Formulierung, bezogen auf die Gesamtmenge der Formulierung beträgt 5 bis 99, bevorzugt 10 bis 80, bevorzugt 10 bis 40 Gew.-%.

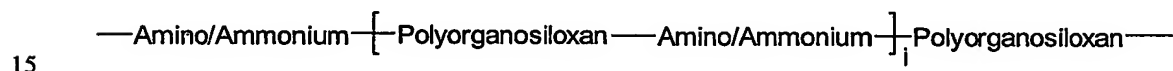
Bei der erfindungsgemäß verwendeten Komponente b) handelt es sich um mindestens eine Polyamino- und/oder Polyammonium-Polysiloxan-Verbindung b1) und/oder mindestens eine Amino- und/oder Ammonium-Polysiloxan-Verbindung b2). Die Polyamino- und/oder Polyammonium-Polysiloxan-Verbindung b1) ist eine Copolymer-Verbindung, die in der Polymerhauptkette Amino- und/oder Ammonium-Wiederholungseinheiten und Polysiloxan-Wiederholungseinheiten aufweist. Die Amino-Einheiten enthalten sekundäre und/oder tertiäre

Stickstoffatome (2 oder 3 organische Reste am neutralen Stickstoffatom). Die Ammonium-Einheiten enthalten sekundäre, tertiäre und/oder quartäre positive geladene Stickstoffatome (2, 3, oder 4 organische Reste am Stickstoff). Als Amino- und/oder Ammonium-Wiederholungseinheiten können auch über zwei
 5 Stickstoffatome in die Polymerkette eingebundene heterocyclische Reste dienen.

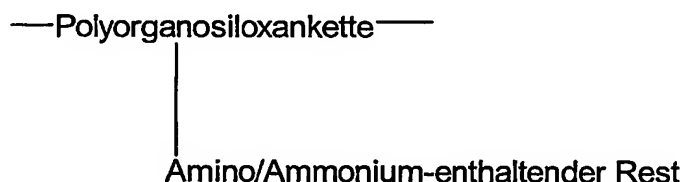
Im Unterschied dazu handelt es sich bei der Komponente b2) um Polysiloxan-Verbindungen, die in den Seitengruppen der Polyorganosiloxanhauptkette Amino- und/oder Ammoniumgruppen enthalten. D.h., dass sich die Amino- und/oder Ammoniumgruppen nicht in der Hauptkette
 10 aus Polyorganosiloxan-Wiederholungseinheiten befinden.

Der Unterschied kann wie folgt veranschaulicht werden:

Polyamino- und/oder Polyammonium-Polysiloxan-Verbindung b1):



Amino- und/oder Ammonium-Polysiloxan-Verbindung b2):



20

Die Komponenten b1) und b2) dienen in der erfindungsgemäßen Formulierung hauptsächlich als Substantivität-gebende Komponente.

Die Komponenten b1) und b2) können in der erfindungsgemäßen Formulierung allein oder gemeinsam vorliegen. In einer bevorzugten
 25 Ausführungsform liegt die Komponente b1) jedoch allein, ohne die Komponente b2) in der erfindungsgemäßen Formulierung vor. In einer ebenfalls bevorzugten Ausführungsform liegen sowohl Komponente b1) als auch Komponente b2) nebeneinander vor.

Die Komponenten b1) oder b2) können in beliebigen Verhältnissen zueinander gemeinsam vorliegen.

Bei der Polyamino- und/oder Polyammonium-Polysiloxan-Verbindung b1) handelt es sich bevorzugt um Polysiloxan-Verbindungen, die mindestens eine

5 Einheit der Formel (I) enthalten:



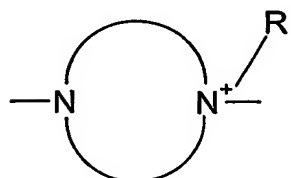
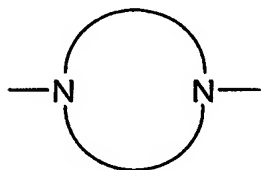
worin Q aus der Gruppe ausgewählt wird, die besteht aus:

10

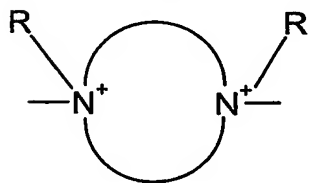


15

einem gesättigten oder ungesättigten diaminofunktionellen Heterocyclus der Formeln:



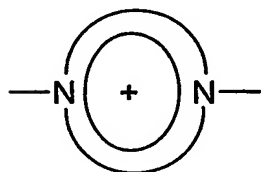
und



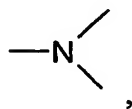
20

, sowie

einem aromatischen diaminofunktionellen Heterocyclus der Formel:

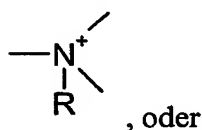


einem dreiwertigen Rest der Formel:



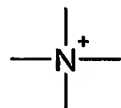
5

einem dreiwertigen Rest der Formel:



10

einem vierwertigen Rest der Formel,



15

worin R jeweils Wasserstoff oder einen einwertigen organischen Rest darstellt,

wobei Q nicht an ein Carbonylkohlenstoffatom bindet,

20

V mindestens ein Bestandteil ist, der aus der Gruppe ausgewählt wird, die aus V^1 , V^2 und V^3 besteht, worin

25

V^2 ausgewählt wird aus zweiwertigen, geradkettigen, cyclischen oder verzweigten, gesättigten, ungesättigten oder aromatischen Kohlenwasserstoffresten mit bis zu 1000 Kohlenstoffatomen (wobei die Kohlenstoffatome des unten definierten Polysiloxanrestes Z^2 nicht mitgezählt werden), die gegebenenfalls eine oder mehrere Gruppen, ausgewählt aus

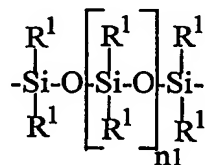
-O-, -CONH-,

-CONR²-, worin R² Wasserstoff, einen einwertigen, geradkettigen, cyclischen oder verzweigten, gesättigten, ungesättigten oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 100 Kohlenstoffatomen darstellt, der eine oder mehrere Gruppen ausgewählt aus -O-, -NH-, -C(O)- und -C(S)- enthalten kann, und der gegebenenfalls durch eine oder mehrere Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe, die besteht aus einer Hydroxylgruppe, einer gegebenenfalls substituierten, bevorzugt ein oder mehrere Stickstoffatome enthaltenden heterocyclischen Gruppe, Amino, Alkylamino, Dialkylamino, Ammonium, Polyetherresten und Polyetheresterresten substituiert sein kann, wobei wenn mehrere Gruppen -CONR² vorliegen, diese gleich oder verschieden sein können,

-C(O)- und -C(S)- enthalten kann,

der Rest V² gegebenenfalls durch eine oder mehrere Hydroxylgruppen substituiert sein kann, und

der Rest V² mindestens eine Gruppe -Z²- der Formel



enthält, worin

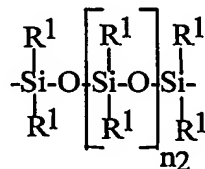
R^1 gleich oder verschieden sein kann und aus der Gruppe ausgewählt wird, die besteht aus: C_1 bis C_{22} Alkyl, Fluor(C_1 - C_{10})alkyl und C_6 - C_{10} Aryl, und $n_1 = 20$ bis 1000 bedeutet,

5 V^1 ausgewählt wird aus zweiwertigen, geradkettigen, cyclischen oder verzweigten, gesättigten, ungesättigten oder aromatischen Kohlenwasserstoffresten mit bis zu 1000 Kohlenstoffatomen, die gegebenenfalls eine oder mehrere Gruppen, ausgewählt aus

10 -O-, -CONH-,

-CONR²-, worin R^2 wie oben definiert ist, wobei die Gruppen R^2 in den Gruppen V^1 und V^2 gleich oder verschieden sein können,

15 -C(O)-, -C(S)- und -Z¹- enthalten kann, worin -Z¹- eine Gruppe der Formel



ist, worin

20 R^1 wie oben definiert ist, wobei die Gruppen R^1 in den Gruppen V^1 und V^2 gleich oder verschieden sein können, und $n_2 = 0$ bis 19 bedeutet,

25 und der Rest V^1 gegebenenfalls durch eine oder mehrere Hydroxylgruppen substituiert sein kann, und

V^3 einen drei- oder höherwertigen, geradkettigen, cyclischen oder verzweigten, gesättigten, ungesättigten oder aromatischen

Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 1000 Kohlenstoffatomen darstellt, der gegebenenfalls eine oder mehrere Gruppen, ausgewählt aus

-O-, -CONH-, -CONR²-, worin R² wie oben definiert ist, -C(O)-, -C(S)-, -Z¹-, das wie oben definiert ist, -Z²- das wie oben definiert ist, und Z³, worin Z³ eine drei- oder höherwertige Organopolysiloxaneinheit ist, enthalten kann, und

der gegebenenfalls durch eine oder mehrere Hydroxylgruppen substituiert sein kann,

wobei in der genannten Polysiloxan-Verbindung jeweils eine oder mehrere Gruppen V¹, eine oder mehrere Gruppen V² und/oder eine oder mehrere Gruppen V³ vorliegen können,

mit der Maßgabe,

- dass die genannte Polysiloxan-Verbindung mindestens eine Gruppe V¹, V² oder V³ enthält, die mindestens eine Gruppe -Z¹-, -Z²- oder Z³ enthält, und
- dass die drei- und vierwertigen Reste Q entweder der Verzweigung der aus Q und V gebildeten Hauptkette dienen, so dass die Valenzen, die nicht der Bindung in der Hauptkette dienen, weitere aus -[Q-V]-Einheiten gebildete Verzweigungen tragen, oder die drei- und vierwertigen Reste Q sättigen sich mit Resten V³ innerhalb einer linearen Hauptkette ohne Bildung einer Verzweigung ab,

und worin die aus Ammoniumgruppen resultierenden positiven Ladungen durch organische oder anorganische Säureanionen neutralisiert sind, und deren Säureadditionssalze.

Die Polysiloxan-Verbindungen, die mindestens eine Einheit der Formel (I) enthalten, werden durch monofunktionelle Gruppen -Q-R und/oder -V-R, d.h. z.B. durch Aminogruppen terminiert. Diese ergeben sich durch Absättigung einer der beiden Bindungsstellen von Q oder V durch eine einwertige Gruppe R oder Wasserstoff, die wie oben definiert ist, und werden nachfolgend auch Vst oder Qst

genannt. An Stelle von V^{st} können auch andere, nicht umgesetzte Reaktivgruppen, wie Epoxy- oder Halogenalkylgruppen stehen.

Die Polysiloxan-Verbindungen, die mindestens eine Einheit der Formel (I) enthalten, im Sinne der Erfindung sollen auch den Fall einschließen, wo nur eine
 5 Einheit $-[Q-V]-$ vorliegt, so dass auch Verbindungen der Formeln $R-V-[Q-V]-R$ bzw. $R-[Q-V]-Q-R$, worin R auch durch H ersetzt sein kann, umfasst sind.

Geeignete Polyamino- und/oder Polyammonium-Polysiloxan-Verbindung b1) sind z. B. beschrieben in WO 02/10257, WO 02/10259, DE-OS 100 36 522, DE-OS 100 36 532, DE-OS 100 36 533 und der unveröffentlichten DE Anmeldung
 10 102 12 470.1. Weiterhin kann es sich um Verbindungen gemäß US 6240929 handeln.

Bei den Polysiloxan-Verbindungen, die mindestens eine Einheit der Formel (I) enthalten, handelt sich zum Beispiel um lineare Polysiloxancopolymere der allgemeinen Formel (I'):

15



worin Q wie oben definiert ist,

V mindestens eine Gruppe V^1 und mindestens eine Gruppe V^2 darstellt,

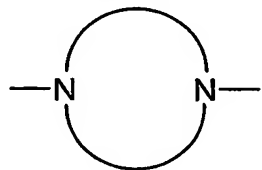
20 worin V^1 und V^2 wie oben definiert sind. Zusätzlich kann V auch drei- oder höherwertige, besonders dreiwertige Reste V^3 darstellen. In diesem Fall liegen auch drei- oder vierwertige Einheiten Q, wie oben definiert vor, und die Absättigung der drei- oder höherwertigen Reste V^3 und der drei- oder vierwertige Einheiten Q erfolgt ausschließlich untereinander innerhalb der linearen Hauptkette
 25 unter Ausbildung cyclischer Strukturen, wie weiter unten eingehender erläutert. Dieser Fall ist jedoch weniger bevorzugt.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Polyamino- und/oder Polyammonium-Polysiloxancopolymere b1) der Formeln (I) oder (I') wird Q daher aus der Gruppe ausgewählt, die besteht aus:

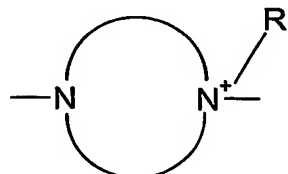
30



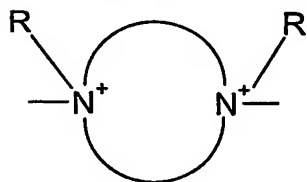
einem gesättigten oder ungesättigten diaminofunktionellen Heterocyclus der Formeln:



5



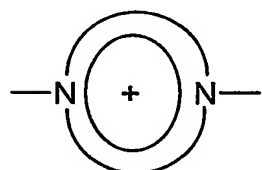
und



, sowie

einem aromatischen diaminofunktionellen Heterocyclus der Formel:

10



worin R wie oben definiert ist, und V wird aus V^1 und V^2 ausgewählt.

- 15 In den allgemeinen Formeln (I) bzw. (I') kann das molare Verhältnis der Gruppen V^1 und V^2 in den Polysiloxan-Verbindungen V^2/V^1 an sich einen beliebigen Wert annehmen. Erfindungsgemäß ist somit auch der Fall eingeschlossen, bei dem die Polysiloxanverbindung der Formeln (I) oder (I') nur V^2 -Einheiten enthält, die Polysiloxanverbindung also die Formel $-[Q-V^2]-$ aufweist. Auch der Fall, bei dem die Polysiloxanverbindung nur V^1 -Einheiten enthält, ist erfindungsgemäß umfasst. In diesem Fall müssen die V^1 -Einheiten jedoch Z^1 -Siloxaneinheiten enthalten.
- 20

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die Polysiloxanverbindung der Formeln (I) oder (I') jedoch sowohl V^2 als auch V^1 -Einheiten.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung beträgt das molare Verhältnis der Gruppen V^1 und V^2 in den Polysiloxan-Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) bzw. (I'):

$$V^2/V^1 = 1.$$

Derartige lineare Amin- bzw. Tetraorgano-Ammonium-Verbindungen sind z.B. beschrieben worden in der WO 02/10257, WO 02/10259, EP 282720 oder US 5,981,681. Besonders bevorzugt sind die Polysiloxane der WO 02/10259 und der WO 02/10257 auf deren in den Ansprüchen 1 definierte Polysiloxanpolymere hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird, und die zum Offenbarungsgehalt der vorliegenden Anmeldung gehören.

In einer weiteren Ausführungsform der linearen Polysiloxanverbindungen der Formel (I) bzw. (I') ist V^2/V^1 ungleich 1, bevorzugt ist $V^2/V^1 < 1$, bevorzugter $< 0,9$, noch bevorzugter erfüllt V^2/V^1 die Beziehung

$$0,0005 < V^2/V^1 < 0,5,$$

noch bevorzugter

$$0,0005 < V^2/V^1 < 0,3.$$

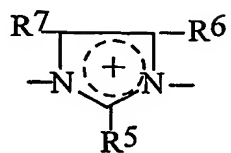
Die Gruppe R wird bevorzugt ausgewählt aus den Gruppen R^2 .

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist Q ein zweiwertiger Rest und wird in den Formeln (I) oder (I') aus der Gruppe ausgewählt, die besteht aus:

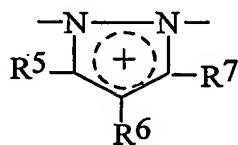
-NR-,

-N⁺R₂-

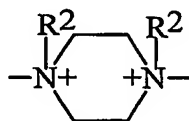
einer quaternierten Imidazoleinheit der Struktur



5 einer quaternierten Pyrazoleinheit der Struktur

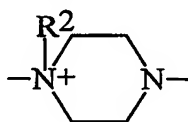


einer zweifach quaternierten Piperazineinheit der Struktur

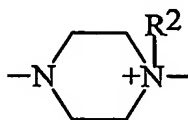


10

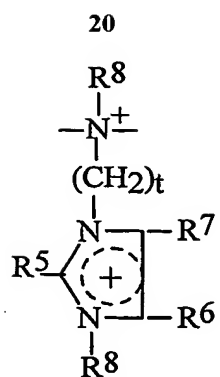
einer monoquaternierten Piperazineinheit der Struktur



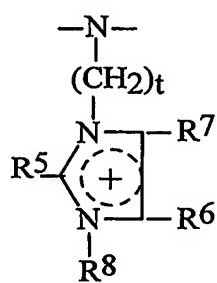
15 einer monoquaternierten Piperazineinheit der Struktur



einer zweifach quaternierten Einheit der Struktur

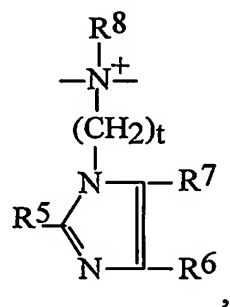


einer monoquaternierten Einheit der Struktur



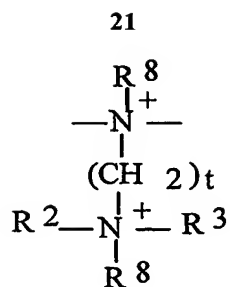
5

einer monoquaternierten Einheit der Struktur

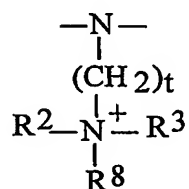


10

einer zweifach quaternierte Einheit der Struktur

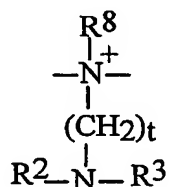


einer monoquaternierten Einheit der Struktur



5

und einer monoquaternierten Einheit der Struktur



10

worin

t von 2 bis 10 ist,

15 R wie oben definiert, bevorzugt R^2 ist, R^2 wie oben definiert ist, und die Bedeutung von R^2 von der Bedeutung der obigen Gruppe R^2 gleich oder verschieden sein kann,

R^3 die Bedeutung von R^2 aufweist, wobei R^2 und R^3 gleich oder verschieden sein können, oder

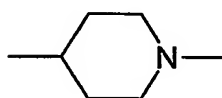
20 R^2 und R^3 gemeinsam mit dem positiv geladenen Stickstoffatom einen fünf- bis siebengliedrigen Heterocyclus bilden, der gegebenenfalls zusätzlich ein oder mehrere Stickstoff-, Sauerstoff- und/oder Schwefelatome aufweisen kann,

R^5 , R^6 , R^7 gleich oder verschieden sein können und aus der Gruppe ausgewählt werden, die besteht aus: H, Halogen, Hydroxylgruppe, Nitrogruppe, Cyanogruppe, Thiolgruppe, Carboxylgruppe, Alkylgruppe, Monohydroxyalkylgruppe, Polyhydroxyalkylgruppe, Thioalkylgruppe, Cyanoalkylgruppe, Alkoxygruppe, Acylgruppe, Acetyloxygruppe, Cycloalkylgruppe, Arylgruppe, Alkylarylgruppe, und Gruppen des Typs $-NHR^W$, in denen R^W H, Alkylgruppe, Monohydroxyalkylgruppe, Polyhydroxyalkylgruppe, Acetylgruppe, Ureidogruppe bedeuten, und jeweils zwei der benachbarten Reste R^5 , R^6 und R^7 mit den sie an den Heterocyclus bindenden Kohlenstoffatomen aromatische Fünf- bis Siebenringe bilden können, und R^8 die Bedeutung von R^2 aufweist, wobei R^8 und R^2 gleich oder verschieden sein können.

Im Falle, dass Q einen dreiwertigen Rest der Formeln



diese Reste bei den linearen Copolymeren der Formel (I') wie oben erwähnt nicht der Verzweigung der Polysiloxan-Copolymere sondern diese Reste sind ausschließlich mit insbesondere dreiwertigen Resten V^3 verbunden, wobei cyclische Strukturen ausgebildet werden, die Bestandteil der linearen Hauptkette sind, wie z.B. ein Strukturelement der Formel:



In einer bevorzugten Ausführungsform der Polysiloxanverbindungen der Formel (I) bzw. (I') als Komponente b1) stellt V^2 eine Gruppe der Formel



dar, worin Z^2 wie oben definiert ist und V^{2*} einen zweiwertigen geradkettigen, cyclischen oder verzweigten, gesättigten, ungesättigten oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 40 Kohlenstoffatomen darstellt, der gegebenenfalls eine oder mehrere Gruppen, ausgewählt aus $-O-$, $-CONH-$,

-CONR²-, worin R² wie oben definiert ist, -C(O)- und -C(S)- enthalten kann, und der Rest V^{2*} gegebenenfalls durch eine oder mehrere Hydroxylgruppen substituiert sein kann.

In der vorstehend erwähnten Ausführungsform kann das erfindungsgemäße
5 lineare Polysiloxancopolymer die folgenden Wiederholungseinheiten aufweisen:

-[V^{2*}-Z²-V^{2*}-Q]- bevorzugt zusammen mit -[V¹-Q]-.

Das molare Verhältnis der Wiederholungseinheiten -[V^{2*}-Z²-V^{2*}-Q]- zu
10 -[V¹-Q]-, also das Verhältnis V²/V¹ kann, wie vorstehend erwähnt, 1 betragen, ist in einer Ausführungsform jedoch bevorzugt ungleich 1, bevorzugter < 0,9, noch bevorzugter < 0,8, noch bevorzugter < 0,3. In den Fällen V²/V¹ < 1 enthalten die genannten linearen Polysiloxancopolymere -[Q-V]- zwingend Blöcke, die mehr als eine -[V¹-Q]-Einheit, miteinander verknüpft enthalten.

15 Wie weiter unten im Zusammenhang mit dem Verfahren zur Herstellung der vorstehend beschriebenen linearen Polysiloxancopolymere noch ausführlich erläutert wird, können die blockartigen Sequenzen, die mehr als eine -[V¹-Q]-Einheit miteinander verknüpft aufweisen, je nach Herstellweise regelmäßig mit den V²-Q-Einheiten oder unregelmäßig mit den V²-Q-Einheiten verbunden werden.

20 Dies meint folgendes:

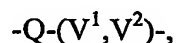
Bei der regelmäßigen Verbindung, bei der beispielsweise ein der Gruppe -Q-[V¹-Q]_x-entsprechendes Präpolymer mit V² entsprechenden Monomer-Einheiten im molaren Verhältnis 1:1 umgesetzt wird, lassen sich die linearen Polysiloxancopolymere wie folgt darstellen:

25

-{V²-Q-[V¹-Q]_x}-.

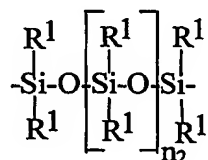
x kann dabei 2 bis 2000 sein und ist der Mittelwert der Verteilung. Die durch die Formel -{V²-Q-[V¹-Q]_x}- dargestellten linearen Polysiloxancopolymere sind
30 dadurch gekennzeichnet, dass sie im wesentlichen keine miteinander verknüpften -V²-Q-Einheiten aufweisen, oder mit anderen Worten, sind zwei -V²-Q-Einheiten stets durch mindestens eine -V¹-Q-Einheit unterbrochen.

Bei der unregelmäßigen Verbindung, bei der beispielsweise Q-Einheiten entsprechende Monomere mit V^1 entsprechenden Monomer-Einheiten und V^2 entsprechenden Monomer-Einheiten im Verhältnis $Q/(V^1 + V^2)$, mit beispielsweise $V^2/V^1 < 1$, bevorzugt $< 0,5$, von 1:1 umgesetzt wird, lassen sich die linearen Polysiloxanopolymere wie folgt darstellen:



worin V das Verhältnis $V^2/V^1 < 1$ bzw. $< 0,5$ ist. Dabei sind die Gruppen V^1 und V^2 statistisch über die Copolymerkette verteilt. Im Unterschied zu dem durch die regelmäßige Verbindung hergestellten linearen Polysiloxanopolymere kann dieses Copolymer auch benachbarte $-Q-V^2$ -Einheiten aufweisen.

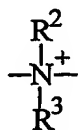
In einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäß verwendeten Polysiloxanverbindung der Formel (I) bzw. (I') als Komponente b1) wird die Gruppe V^1 ausgewählt aus zweiwertigen, geradkettigen, cyclischen oder verzweigten, gesättigten, ungesättigten oder aromatischen Kohlenwasserstoffresten mit bis zu 600 bevorzugt bis zu 400 Kohlenstoffatomen, die gegebenenfalls eine oder mehrere Gruppen, ausgewählt aus $-O-$, $-CONH-$, $-CONR^2-$, worin R^2 wie oben definiert ist, $-C(O)-$, $-C(S)-$ und $-Z^1-$ enthalten kann, worin $-Z^1-$ eine Gruppe der Formel



ist, worin

R^1 C_1-C_{18} Alkyl, das gegebenenfalls mit einem oder mehreren Fluoratomen substituiert sein kann, oder Phenyl ist, und n_2 wie oben definiert ist.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Polysiloxan-Verbindungen der Formel (I) bzw. (I') als Komponente b1) wird die Gruppe Q ausgewählt aus:



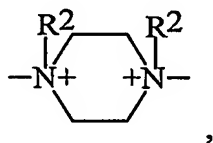
einer quaternierten Imidazoleinheit der Struktur



einer quaternierten Pyrazoleinheit der Struktur



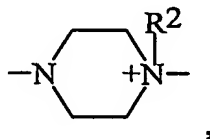
einer zweifach quaternierten Piperazineinheit der Struktur



einer monoquaternierten Piperazineinheit der Struktur

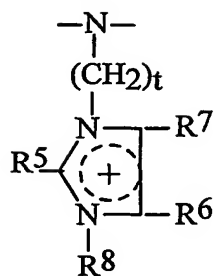


einer monoquaternierten Piperazineinheit der Struktur



einer monoquaternierten Einheit der Struktur

26



worin R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 und R^8 wie oben definiert sind.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der linearen Polysiloxanverbindungen der Formel (I') als Komponente b1) der vorliegenden
5 Erfindung erfüllt das molare Verhältnis V^2/V^1 die Beziehung

$$0,0005 < V^2/V^1 < 0,5, (= 2 < V^1/V^2 < 2000)$$

bevorzugter die Beziehung

10

$$0,005 < V^2/V^1 < 0,4, (= 2,5 < V^1/V^2 < 200)$$

noch bevorzugter die Beziehung

15

$$0,01 < V^2/V^1 < 0,3 (= 3,3 < V^1/V^2 < 100).$$

Bevorzugt sind in den Formeln (I) und (I'):

$R^1 = C_1$ bis C_{18} Alkyl, insbesondere Methyl, Ethyl, Trifluorpropyl und Phenyl,

20

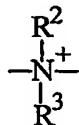
$n_1 = 20$ bis 400 , besonders bevorzugt 20 bis 300 , speziell 20 bis 200 . In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist n_1 zwischen 20 und 50 oder zwischen 80 und 200 . Die Zahl n_1 ist die mittlere Polymerisationsgrad aus M_n der Diorganosiloxy-Einheiten in der Gruppe Z^2 .

25

$n_2 = 0$ bis 15, besonders bevorzugt 0 bis 10, speziell 0 bis 5, spezieller 0. Die Zahl n_2 ist die mittlere Polymerisationsgrad aus M_n der Diorganosiloxy-Einheiten in der Gruppe Z^1 .

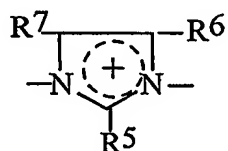
- 5 V^{2*} = ein zweiwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter, gesättigter, ungesättigter C_3 bis C_{16} Kohlenwasserstoffrest oder aromatischer C_8 bis C_{20} Kohlenwasserstoffrest, der gegebenenfalls eine oder mehrere Gruppen, ausgewählt aus $-O-$, $-CONH-$, $-CONR^2-$, $-C(O)-$, $-C(S)-$ enthalten kann und durch eine oder mehrere OH-Gruppe substituiert sein kann, worin R^2 wie oben
10 definiert ist.

Q =



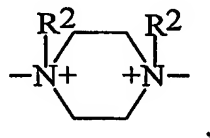
15

eine quaternierte Imidazoleinheit der Struktur

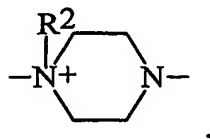


20

eine zweifach quaternierte Piperazineinheit der Struktur

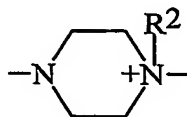


eine monoquaternierte Piperazineinheit der Struktur



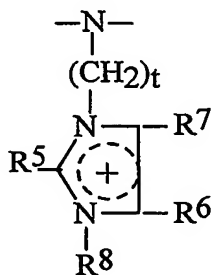
25

eine monoquaternierte Piperazineinheit der Struktur



eine monoquaternierte Einheit der Struktur

5



worin R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 und R^8 wie oben definiert sind.

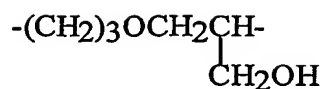
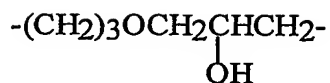
Besonders bevorzugt steht

10

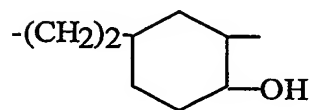
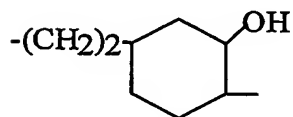
V^{2*} für einen zweiwertigen geradkettigen, cyclischen oder verzweigten, gesättigten, ungesättigten oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 16 Kohlenstoffatomen, der eine oder mehrere Gruppen, ausgewählt aus $-O-$, $-CONH-$, $-CONR^2-$, worin R^2 wie oben definiert ist, $-C(O)-$, $-C(S)-$ enthalten kann und mit einer oder mehreren Hydroxylgruppen substituiert sein kann. Noch bevorzugter wird $-V^{2*}-$ ausgewählt aus Gruppen der Formeln:

20

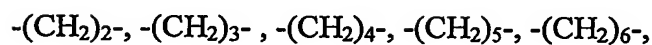
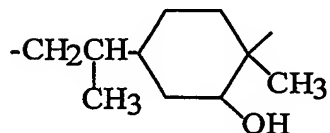
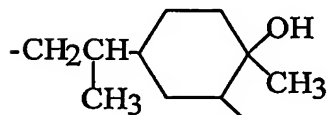
25



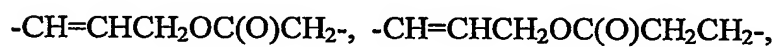
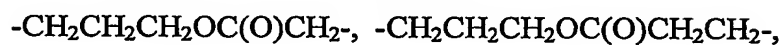
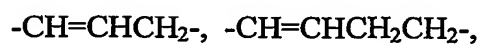
5



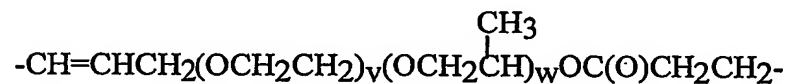
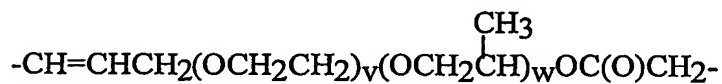
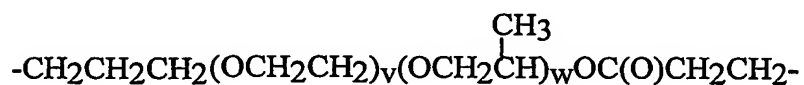
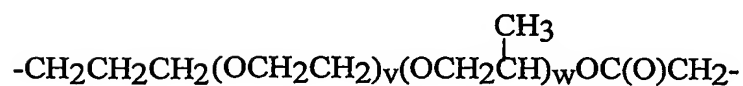
10

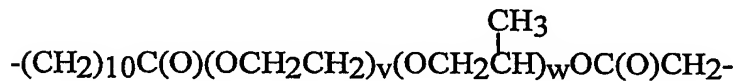
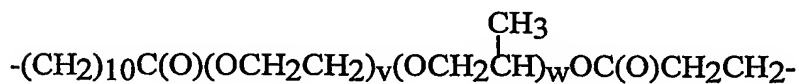
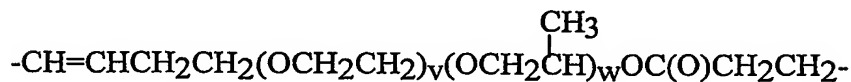
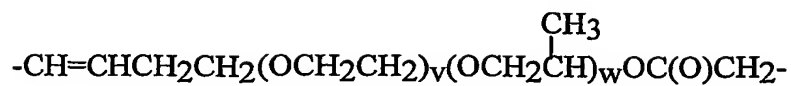


15

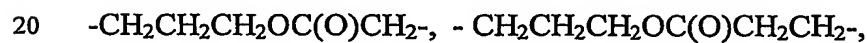
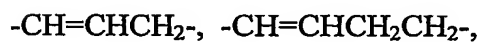
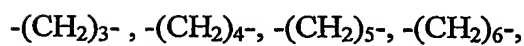
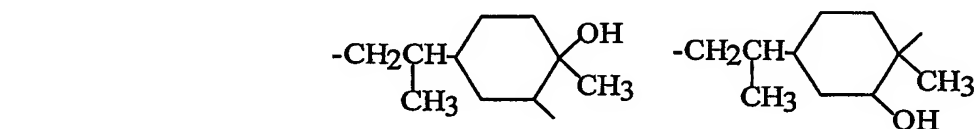
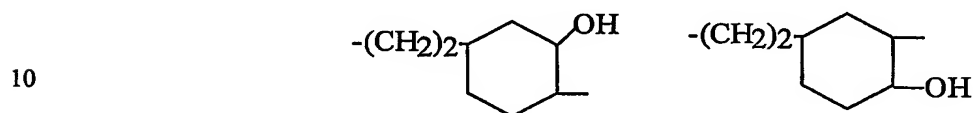
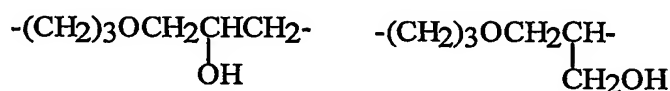


20

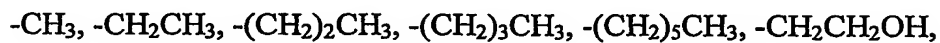


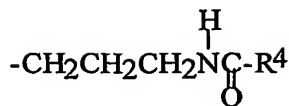
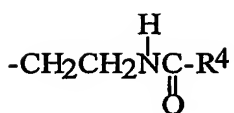


5 mit $v+w \geq 0$,

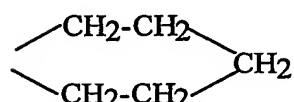
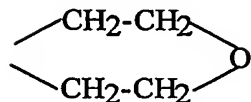


R^2 steht bevorzugt für: H,





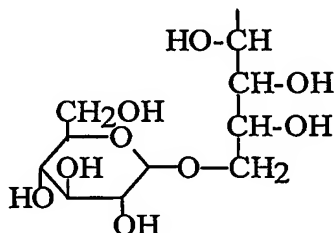
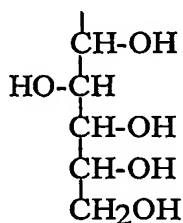
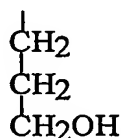
5



mit

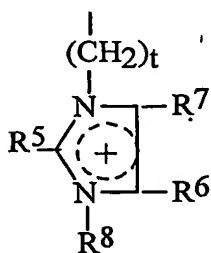
- 10 R^4 = geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C_1 bis C_{18} Kohlenwasserstoffrest, der durch eine oder mehrere Gruppen, ausgewählt aus -O-, -NH-, -C(O)-, und -C(S)- enthalten kann und durch eine oder mehrere OH-Gruppen substituiert sein kann, speziell unsubstituierte C_5 bis C_{17} Kohlenwasserstoffreste, die sich von den entsprechenden Fettsäuren ableiten oder aber hydroxylierte C_3 bis C_{17} Reste, die auf
- 15 hydroxylierte Carbonsäuren, speziell Saccharidcarbonsäuren zurückgeführt werden können und ganz speziell

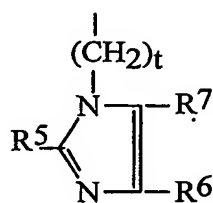
20



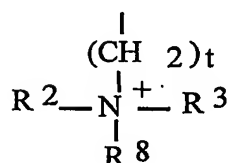
bedeuten.

25

Weiterhin steht R^2 bevorzugt für:, worin t, R^5 bis R^8 wie oben definiert sind,



, worin t, R⁵ bis R⁷ wie oben definiert sind,



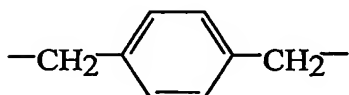
, worin t, R², R³ und R⁸ wie oben definiert sind.

5 V¹ steht bevorzugt für

- -R⁹-, worin R⁹ einen zweiwertigen, gesättigten oder einfach oder mehrfach ungesättigten, geradkettigen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit zwei bis 25 Kohlenstoffatomen darstellt,
 - -(CH₂)_uC(O)O-[(CH₂CH₂O)_q-(CH₂CH(CH₃)O)_r]-C(O)(CH₂)_u-
 - 10 ▪ -(CH₂)_uC(O)O-R⁹-O-C(O)(CH₂)_u-, worin R⁹ wie zuvor definiert ist,
 - -(CH₂)_u-R¹⁰-(CH₂)_u-, worin R¹⁰ eine aromatische Gruppe ist,
 - -[CH₂CH₂O]_q-[CH₂CH(CH₃)O]_r-CH₂CH₂-,
 - -CH(CH₃)CH₂O[CH₂CH₂O]_q-[CH₂CH(CH₃)O]_r-CH₂CH(CH₃)-
 - -CH₂CH(OH)CH₂-,
 - 15 ▪ -CH₂CH(OH)(CH₂)₂CH(OH)CH₂-,
 - -CH₂CH(OH)CH₂OCH₂CH(OH)CH₂OCH₂CH(OH)CH₂- und
 - -CH₂CH(OH)CH₂O-[CH₂CH₂O]_q-[CH₂CH(CH₃)O]_r-CH₂CH(OH)CH₂-
- worin
- u von 1 bis 3 ist,
- 20 q und r von 0 bis 200, bevorzugt von 0 bis 100, bevorzugter von 0 bis 70 und besonders bevorzugt 0 bis 40 ist, und
- q + r > 0 ist.

Bevorzugte Varianten von V¹ sind Strukturen der Formel:

- CH₂C(O)O-[CH₂CH₂O]_q-[CH₂CH(CH₃)O]_r-C(O)CH₂-,
 -CH₂CH₂C(O)O-[CH₂CH₂O]_q-[CH₂CH(CH₃)O]_r-C(O)CH₂CH₂-,
 -CH₂CH₂CH₂C(O)O-[CH₂CH₂O]_q-[CH₂CH(CH₃)O]_r-C(O)CH₂CH₂CH₂-,
 5 veresterte Alkylen-, Alkenylen, Alkinyleneinheiten, speziell der Strukturen
 -CH₂C(O)O-[CH₂]_o-OC(O)CH₂-,
 -CH₂CH₂C(O)O-[CH₂]_o-OC(O)CH₂CH₂-,
 -CH₂CH₂CH₂C(O)O-[CH₂]_o-OC(O)CH₂CH₂CH₂-,
 -CH₂C(O)O-CH₂C≡CCH₂-OC(O)CH₂-,
 10 -CH₂CH₂C(O)O-CH₂C≡CCH₂-OC(O)CH₂CH₂-,
 -CH₂CH₂CH₂C(O)O-CH₂C≡CCH₂-OC(O)CH₂CH₂CH₂-,
 -CH₂C(O)O-CH₂CH=CHCH₂-OC(O)CH₂-,
 -CH₂CH₂C(O)O-CH₂CH=CHCH₂-OC(O)CH₂CH₂-,
 -CH₂CH₂CH₂C(O)O-CH₂CH=CHCH₂-OC(O)CH₂CH₂CH₂-,
 15 Alkylen-, Alkenylen-, Alkinylen- und Aryleinheiten, speziell der Strukturen:
 -[CH₂]_o-
 mit o = 2 bis 6,
 -CH₂C≡CCH₂-, -CH₂CH=CHCH₂-, -CH(CH₃)CH₂CH₂-,



20

Polyalkylenoxideinheiten, speziell der Strukturen

- [CH₂CH₂O]_q-[CH₂CH(CH₃)O]_r-CH₂CH₂-,
 -CH(CH₃)CH₂O[CH₂CH₂O]_q-[CH₂CH(CH₃)O]_r-CH₂CH(CH₃)-,
 25 mit
 mono-, di- oder polyhydroxyfunktionelle Einheiten, speziell der Strukturen
 -CH₂CH(OH)CH₂-, -CH₂CH(OH)(CH₂)₂CH(OH)CH₂-,
 -CH₂CH(OH)CH₂OCH₂CH(OH)CH₂OCH₂CH(OH)CH₂-,
 -CH₂CH(OH)CH₂O-[CH₂CH₂O]_q-[CH₂CH(CH₃)O]_r-CH₂CH(OH)CH₂-,
 30 mit

q = 0 bis 200,

r = 0 bis 200

Bevorzugt sind q = 1 bis 50, insbesondere 2 bis 50, speziell 1 bis 20, ganz speziell 1 bis 10, sowie 1 oder 2, r = 0 bis 100, insbesondere 0 bis 50, speziell 0 bis 20, ganz speziell 0 bis 10, sowie 0 oder 1 oder 2.

Die linearen Polysiloxane der Formeln (I) bzw. (I') können beispielsweise durch ein Verfahren hergestellt werden, worin

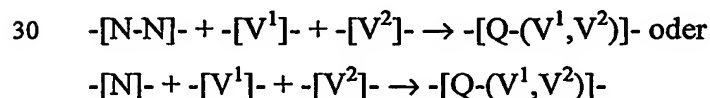
- 10 a) mindestens eine Aminverbindung, ausgewählt aus einer Diamin-Verbindung und/oder einer primären oder sekundären Monoaminverbindung, mit mindestens zwei difunktionellen, zur Reaktion mit den Aminofunktionen der Amin-Verbindung befähigten organischen Verbindungen umgesetzt werden, wobei das molare Verhältnis der organischen Verbindungen so gewählt wird,
15 dass das gewünschte Verhältnis V^2/V^1 erhalten wird,
- b) mindestens zwei Mol einer Aminverbindung, ausgewählt aus einer Diamin-Verbindung und/oder einer primären oder sekundären Monoaminverbindung, mit einem Mol einer difunktionellen, zur Reaktion mit den Aminofunktionen der Aminverbindung befähigten organischen Verbindung unter Bildung einer
20 Diaminverbindung (Monomer) umgesetzt wird, die anschließend mit mindestens einer Aminverbindung, ausgewählt aus einer Diamin-Verbindung und/oder einer primären oder sekundären Monoaminverbindung, und mindestens einer weiteren difunktionellen zur Reaktion mit den Aminofunktionen der Aminverbindungen befähigten organischen Verbindung
25 umgesetzt wird,
- c) eine Aminverbindung, ausgewählt aus einer Diamin-Verbindung und/oder einer primären oder sekundären Monoaminverbindung, mit einer difunktionellen, zur Reaktion mit den Aminofunktionen der Aminverbindungen befähigten organischen Verbindung unter Bildung einer
30 Diaminverbindung (aminoterminiertes Oligomer) umgesetzt wird, die anschließend mit mindestens einer difunktionellen zur Reaktion mit den

Aminofunktionen der Diamin-Verbindungen befähigten organischen Verbindung umgesetzt wird,

- d) eine Aminverbindung, ausgewählt aus einer Diamin-Verbindung und/oder einer primären oder sekundären Monoaminverbindung, mit einer difunktionellen, zur Reaktion mit den Aminofunktionen der Aminverbindung befähigten organischen Verbindung unter Bildung einer difunktionellen, zur Reaktion mit Aminofunktionen befähigten Verbindung (difunktionelles Oligomer) umgesetzt wird, die anschließend mit mindestens einer Aminverbindung, ausgewählt aus einer Diamin-Verbindung und/oder einer primären oder sekundären Monoaminverbindung, und mindestens einer weiteren zur Reaktion mit Aminofunktionen befähigten Verbindung umgesetzt wird,

wobei gegebenenfalls monofunktionelle, bevorzugt tertiäre Monoamine oder geeignete, zur Kettenfortpflanzung nicht befähigte Monoamine und/oder monofunktionelle, zur Reaktion mit Aminofunktionen befähigten Verbindungen als Kettenabbruchsmittel hinzugesetzt werden können, und die Stöchiometrie der Aminofunktionen und der zur Reaktion mit Aminofunktionen befähigten funktionellen Gruppen in der letzten Stufe der Umsetzung stets etwa 1:1 beträgt, und wobei gegebenenfalls vorhandene Aminofunktionen protoniert oder quaterniert werden können.

Variante a), worin mindestens eine Diamin-Verbindung, ausgewählt aus einer Diamin-Verbindung und/oder einer primären oder sekundären Monoaminverbindung, mit mindestens zwei difunktionellen, zur Reaktion mit den Aminofunktionen der Aminverbindung befähigten organischen Verbindungen umgesetzt werden, wobei das molare Verhältnis der organischen Verbindungen so gewählt wird, dass das gewünschte Verhältnis V^2/V^1 wie z.B. $< 0,5$ erfüllt wird, lässt sich somit schematisch beispielsweise wie folgt darstellen:



wobei $-\text{[N-N]}$ - ein cyclisches, der Definition von Q entsprechendes Diamin oder ein V^1 -enthaltendes Diamin $-\text{[N-V}^1\text{-N]}$ - oder ein V^2 -enthaltendes Diamin $-\text{[N-V}^2\text{-N]}$ -, wie insbesondere $-\text{[N-V}^2\text{*}-\text{Z}^2\text{-V}^2\text{*}-\text{N}]$ - einschließen kann, wobei aus den letzteren jeweils zwei Q-Einheiten und eine V^1 bzw. zwei V^2 -Einheiten
5 hervorgehen, und $-\text{[V}^1\text{-]}$ und $-\text{[V}^2\text{-]}$ den Wiederholungseinheiten V^1 und V^2 entsprechende Monomere darstellen sollen,
und $-\text{[N]}$ - ein primäres oder sekundäres zur Kettenfortpflanzung geeignetes Monoamin darstellt,

10 Aus den $-\text{[N-N]}$ - und/oder $-\text{[N]}$ -Einheiten wird dabei mindestens eine höher-alkylierte Amin- oder eine quaternäre Ammonium-Einheit Q gebildet, wobei bei der Polymerisation gebildete sekundäre oder tertiäre Aminofunktionen gegebenenfalls nach der Polymerisation in einem separaten Schritt protoniert oder quaterniert werden können. Bevorzugt ist die Bildung quaternärer
15 Ammoniumeinheiten.

Bevorzugte Beispiele von $-\text{[N-N]}$ - sind wie unten noch ausführlicher beschrieben wird: Piperazin und Imidazol, bevorzugte Diamin-Einheiten $-\text{[N-V}^1\text{-N]}$ - schließen beispielsweise ein: Polymethyldiamine, wie Tetramethyl-Hexamethyldiamin, α,ω -diaminoterminierte Polyether, wie z.B. Jeffamine, etc.

20 Bevorzugte Diamin-Einheiten $-\text{[N-V}^2\text{*}-\text{Z}^2\text{-V}^2\text{*}-\text{N}]$ - schließen beispielsweise Umsetzungsprodukte von α,ω -Dihydrogenpolydialkylsiloxane mit Allylaminen ein.

Bevorzugte Beispiele von $-\text{[N]}$ - sind wie unten noch ausführlicher beschrieben z.B. Dimethylamin.

Die Verwendung von Diaminen $-\text{[N-N]}$ - ist an sich bevorzugt.

25 Bevorzugte $-\text{[V}^1\text{-]}$ -Monomere schließen beispielweise Epichlorhydrin, Bis-Chloralkylester, Bisepoxide oder Bisacrylate. Es können bevorzugt auch Mischungen der genannten $-\text{[V}^1\text{-]}$ -Monomere, wie z.B. Mischungen aus Epichlorhydrin, Bis-Chloralkylester oder Bisepoxiden umgesetzt werden.

Bevorzugte $-\text{[V}^2\text{-]}$ -Monomere sind Monomere der Formel $-\text{[V}^2\text{*}-\text{Z}^2\text{-V}^2\text{*}-]$ -,
30 worin Z^2 wie oben definiert ist, und $-\text{[V}^2\text{*}]$ eine funktionalisierte der Wiederholungseinheit $\text{V}^2\text{*}$ entsprechende Gruppe darstellt. Bevorzugte $-\text{[V}^2\text{-]}$ -

Monomere zur Bildung der V^2 -Wiederholungseinheiten sind insbesondere α,ω -diepoxyterminierte Polydialkylsiloxane.

Variante b) lässt sich sowohl mit Diaminen, $-\text{[N-N]}-$, als auch geeigneten
5 Monoaminen $-\text{[N]}-$ durchführen und lässt sich schematisch beispielsweise wie folgt darstellen:

Variante b1)

Schritt 1): $2 -\text{[N-N]}- + -\text{[V}^2\text{]}- \text{ oder } -\text{[V}^1\text{]}- \rightarrow -\text{[N-N-V}^1\text{-N-N]}- \text{ oder } -\text{[N-N-V}^2\text{-N-N]}-$

Schritt 2.1): $-\text{[N-N-V}^2\text{-N-N]}- + -\text{[V}^1\text{]}- + -\text{[N-N]}- \rightarrow$,

Schritt 2.2): $-\text{[N-N-V}^1\text{-N-N]}- + -\text{[V}^2\text{]}- + -\text{[N-N]}- \rightarrow$,

wobei die Stöchiometrie V^2/V^1 wie gewünscht eingestellt wird.

Bezüglich der bevorzugt verwendeten Monomer-Einheiten $-\text{[N-N]}-$, $-\text{[V}^1\text{]}-$ und
15 $-\text{[V}^2\text{]}-$ gilt das für Schritt a) Gesagte.

Variante b2)

Schritt 1): $2 -\text{[N]}- + -\text{[V}^2\text{]}- \text{ oder } -\text{[V}^1\text{]}- \rightarrow -\text{[N-V}^1\text{-N]}- \text{ oder } -\text{[N-V}^2\text{-N]}-$

Schritt 2.1): $-\text{[N-V}^2\text{-N]}- + -\text{[V}^1\text{]}- + -\text{[N]}- \rightarrow$,

20 Schritt 2.2): $-\text{[N-V}^1\text{-N]}- + -\text{[V}^2\text{]}- + -\text{[N]}- \rightarrow$,

wobei diese Variante wie oben erwähnt nur mit primären oder sekundären Monoaminen durchführbar ist und wobei bezüglich der bevorzugt verwendeten Monomer-Einheiten $-\text{[N]}-$, $-\text{[V}^1\text{]}-$ und $-\text{[V}^2\text{]}-$ das für Schritt a) Gesagte gilt.

25 Variante c) lässt sich schematisch beispielsweise wie folgt darstellen:

Variante c1)

Schritt 1): $-\text{[N-N]}- + -\text{[V}^1\text{]}- \rightarrow -\text{[N-N-(V}^1\text{-N-N)}_x\text{]}-$

Schritt 2): $-\text{[N-N-(V}^1\text{-N-N)}_x\text{]}- + -\text{[V}^2\text{]}- \rightarrow$

30 wobei bezüglich der bevorzugt verwendeten Monomer-Einheiten $-\text{[N-N]}-$, $-\text{[V}^1\text{]}-$ und $-\text{[V}^2\text{]}-$ das für Schritt a) Gesagte gilt.

Variante c2)

Schritt 1): $-[\text{N}]- + -[\text{V}^1]- \rightarrow -[\text{N}-(\text{V}^1-\text{N})_x]-$

Schritt 2): $-[\text{N}-(\text{V}^1-\text{N})_x]- + -[\text{V}^2]- \rightarrow$

wobei bezüglich der bevorzugt verwendeten Monomer-Einheiten $-[\text{N}]-$, $-[\text{V}^1]-$ und

5 $-[\text{V}^2]-$ das für Schritt a) Gesagte gilt.

Variante d) lässt sich schematisch beispielsweise wie folgt darstellen:

Variante d1)

10 Schritt 1): $-[\text{V}^1]- + -[\text{N}-\text{N}]- \rightarrow -[\text{V}^1-(\text{N}-\text{N}-\text{V}^1)_x]-$

Schritt 2): $-[\text{V}^1-(\text{N}-\text{N}-\text{V}^1)_x]- + -[\text{V}^2]- + -[\text{N}]-$ oder $-[\text{N}-\text{N}]- \rightarrow$

wobei bezüglich der bevorzugt verwendeten Monomer-Einheiten $-[\text{N}-\text{N}]-$, $-[\text{V}^1]-$ und $-[\text{V}^2]-$ das für Schritt a) Gesagte gilt.

15 Variante d2)

Schritt 1): $-[\text{V}^1]- + -[\text{N}]- \rightarrow -[\text{V}^1-(\text{N}-\text{V}^1)_x]-$

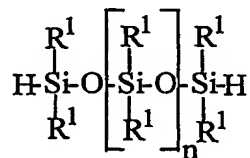
Schritt 2): $-[\text{V}^1-(\text{N}-\text{V}^1)_x]- + -[\text{V}^2]- + -[\text{N}]-$ oder $-[\text{N}-\text{N}]- \rightarrow$

wobei bezüglich der bevorzugt verwendeten Monomer-Einheiten $-[\text{N}]-$, $-[\text{N}-\text{N}]-$, $-[\text{V}^1]-$ und $-[\text{V}^2]-$ das für Schritt a) Gesagte gilt.

20 Für alle oben schematisch dargestellten Varianten gilt, dass auch Mischungen von Monoaminen $-[\text{N}]-$ und Diaminen $-[\text{N}-\text{N}]-$ eingesetzt werden können.

Besonders bevorzugt werden die funktionellen Gruppen der difunktionellen, zur Reaktion mit Aminofunktionen befähigten Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe, die besteht aus Epoxygruppen und Halogenalkylgruppen.

25 Als Ausgangspunkt für die Synthesen der erfindungsgemäßen verwendeten Polysiloxancopolymere der Formeln (I) und (I') sind α, ω Si-H funktionalisierte Siloxane der allgemeinen Struktur



bevorzugt, wobei R^1 die oben angegebenen Bedeutung hat und n je nach gewünschter Wiederholungseinheit V^1 oder V^2 , n_2 oder n_1 ist, die wie oben definiert sind. Sofern nicht kommerziell erhältlich, können diese Siloxane nach bekannten Verfahren, z.B. durch Äquilibration hergestellt werden (Silicone, Chemie und Technologie, Vulkan-Verlag, Essen 1989, S. 82-84).

Die Herstellung der Vorstufen der Strukturelemente V^{2*} und Q kann z. B. auf zwei Wegen erfolgen.

Einerseits ist es möglich, zunächst tertiäre Aminofunktionen tragende ungesättigte Strukturen, beispielsweise N,N-Dimethylallylamin, durch Hydrosilylierung direkt an das Siloxan in α,ω -Stellung zu binden. Dieser Prozeß ist allgemein bekannt (B. Marciniec, Comprehensive Handbook on Hydrosilylation, Pergamon Press, Oxford 1992, S. 122-124).

Andererseits ist bevorzugt, durch Hydrosilylierung zunächst reaktive α,ω -funktionalisierte Zwischenprodukte zu erzeugen, welche nachfolgend in α,ω -ditertiäre Aminostrukturen oder direkt in die erfindungsgemäßen quartären Ammoniumstrukturen umgewandelt werden können. Geeignete Ausgangsstoffe zur Erzeugung reaktiver Zwischenstufen sind beispielsweise halogenierte Alkene oder Alkine, speziell Allylchlorid, Allylbromid, Chlorpropin und Chlorbutin, ungesättigte Halogencarbonsäureester, speziell Chloressigsäureallylester, Chloressigsäurepropargylester, 3-Chlorpropionsäureallylester und 3-Chlorpropionsäurepropargylester und epoxifyfunktionelle Alkene, beispielsweise Vinylcyclohexenoxid und Allylglycidether. Die allgemeine Durchführung von Hydrosilylierungen mit Vertretern der genannten Stoffgruppen ist ebenfalls bekannt (B. Marciniec, Comprehensive Handbook on Hydrosilylation, Pergamon Press, Oxford 1992, S. 116-121, 127-130, 134-137, 151-155).

In einem nachfolgenden Schritt können die reaktiven Zwischenstufen dann mit sekundäre Aminofunktionen tragenden Verbindungen zur Reaktion gebracht werden. Geeignete Vertreter sind N,N-Dialkylamine, beispielsweise Dimethylamin, Diethylamin, Dibutylamin, Diethanolamin und N-Methylglucamin, cyclische sekundäre Amine, beispielsweise Morpholin und Piperidin, sekundäre Aminofunktionen tragende Aminoamide, beispielsweise die Umsetzungsprodukte von Diethylenetriamin oder Dipropylentriamin mit Lactonen, wie γ -Butyrolacton,

Gluconsäure- δ -lacton und Glucopyranosylarabonsäurelacton (DE-OS 43 18 536, Beispiele 11a, 12a, 13a), oder sekundär-tertiäre Diamine, wie beispielsweise N-Methylpiperazin. Es ist speziell bevorzugt, entsprechende Imidazol- oder Pyrazolderivate, speziell Imidazol und Pyrazol zur Einführung tertiärer Aminofunktionen zu nutzen.

Als Partner für die in einer Ausführungsform bevorzugt eingesetzten Epoxiderivate eignen sich besonders die genannten sekundär-tertiären Diamine, sowie auch Imidazol und Pyrazol. Auf diese Weise können die Alkylierungen regioselektiv und ohne zusätzlichen Aufwand an die Wasserstoffatome tragenden Stickstoffatome dirigiert werden.

Zur Absicherung einer quantitativen Umwandlung der reaktiven Gruppierungen in tertiäre Aminostrukturen werden die Amine in einem Verhältnis von

$1 \leq \Sigma \text{ sekundäre Aminogruppen} : \text{reaktive Gruppen} \leq 10$, bevorzugt 1 bis 3, speziell 1 bis 2, ganz speziell 1 eingesetzt. Aminüberschüsse müssen gegebenenfalls entfernt werden.

Die Anbindung der vorstehend beschriebenen α,ω -ditertiären Aminosiloxane an V^1 entsprechenden Monomer-Einheiten $-[V^1]-$ oder eine Präpolymereinheit $-[V^1-(Q-V^1)_x]-$ führt zur Ausbildung von weiteren höher alkylierten Aminoheiten oder quarternären Ammoniumeinheiten und kann wiederum auf zwei vorteilhaften Wegen erfolgen.

Einerseits ist es bevorzugt, separat ein stark hydrophiles, polyquaternäres, difunktionelles Vorkondensat $-[V^1-(Q-V^1)_x]-$ zu erzeugen, welches zu einem geeigneten Zeitpunkt mit den α,ω -ditertiären Aminosiloxanen vereinigt wird und zum Polyamino- bzw. polyquaternären Siloxancopolymeren reagiert.

Die Herstellung hoch geladener, difunktionaler Präpolymere unterschiedlicher Kettenlänge $-[V^1-(Q-V^1)_x]-$ ist beispielhaft in WO 99/14300 (Beispiele 1 bis 7, Tabelle 11) beschrieben. In Abhängigkeit vom molaren Verhältnis von V^1 und dem Q zugrunde liegenden Amin kann entweder ein durch Aminogruppen terminiertes oder ein durch andere Reaktivgruppen terminiertes Präpolymer erzeugt werden.

Für den Fall der Anbindung eines durch Aminogruppen terminierten Präpolymer $-[N-(V^1-N)_x]-$ an die Aminfunktion einer α,ω -ditertiären Aminosiloxanstruktur

kann beispielsweise ein der Wiederholungseinheit V^1 entsprechendes, alkylierendes bzw. quaternierendes, difunktionelles Monomer $-[V^1]-$, ausgewählt beispielsweise aus Bisepoxiden, Epichlorhydrin, Bishalogenalkyl-Verbindungen, verwendet werden. Es braucht dabei nicht erwähnt zu werden, dass unterschiedliche Gruppen V^1 im Präpolymer und im Verbindungsglied zwischen Präpolymer und α,ω -ditertiärer Aminosiloxanstruktur resultieren können.

Für den Fall eines durch Reaktivgruppen terminierten Präpolymers, wie $-[V^1-(Q-V^1)_x]-$ kann eine direkte Anbindung an die Aminfunktion der α,ω -ditertiären Aminosiloxanstruktur ohne weiteren Linker erfolgen, da bei der Präpolymersynthese bereits ein Überschuss der V^1 erzeugenden Komponente eingesetzt wurde.

Alternativ zur separaten Herstellung eines Vorkondensates $-[V^1-(Q-V^1)_x]-$ kann der Aufbau hoch geladener Blöcke parallel zum Einbau in das Copolymere erfolgen. Dies bedeutet, daß das α,ω -ditertiäre Aminosiloxan mit den Startkomponenten zum Aufbau von $-[V^1-(Q-V^1)_x]-$, d.h. beispielsweise $-[V^1]-$ und Mono- oder Diamine der oben erwähnten Bedeutung $-[N]-$ und/oder $-[N-N]-$ gemeinsam vorgelegt und zur Reaktion gebracht wird.

Schließlich ist es möglich, das α,ω -ditertiäre Aminosiloxan mit langkettiger Siloxaneinheit Z^2 oder kurzkettiger Siloxaneinheit Z^1 bzw. das α,ω -difunktionelle Siloxan $-[N-V^{2*}-Z^2-V^{2*}-N]-$ oder $-[N-V^1-N]-$ in die vorgelegten Komponenten zum Aufbau von $-[V^1-(Q-V^1)_x]-$ über einen Zeitraum schrittweise zu dosieren oder aber umgekehrt diese Komponenten dem α,ω -ditertiären Aminosiloxan bzw. α,ω -difunktionellen Siloxan schrittweise hinzuzufügen.

Eine vorgelagerte Bereitstellung von durch Aminogruppen terminierten Präpolymeren, wie z.B. $-[N-(V^1-N)_x]-$ eröffnet die Möglichkeit, direkt mit geeigneten reaktiven Zwischenstufen, beispielsweise Epoxyderivaten, die Copolymerenbildung auszuführen.

Es ist ebenfalls bevorzugt, die reaktiven Zwischenstufen und die Startkomponenten für den Aufbau von $-[V^1-(Q-V^1)_x]-$ gemeinsam vorzulegen und anschließend zur Reaktion zu bringen.

Schließlich ist möglich, die reaktiven Zwischenstufen in die vorgelegten Komponenten zum Aufbau von $-[V^1-(Q-V^1)_x]-$ über einen Zeitraum schrittweise zu

dosieren oder aber umgekehrt diese Komponenten der reaktiven Zwischenstufe schrittweise hinzuzufügen.

Unabhängig von der Wahl eines der vorstehend beschriebenen Reaktionswege und der damit eng verbundenen Frage, ob Aminoheiten zunächst das Siloxan oder
5 aber das Präpolymer terminieren, wird die Gesamtstöchiometrie so gewählt, dass die Summe der Aminofunktionen und der mit ihnen reaktionsfähigen Gruppen etwa 1:1 beträgt.

Im Rahmen der Erfindung ist es möglich, von dieser bevorzugten Gesamtstöchiometrie abzuweichen. Es werden dann allerdings Produkte erhalten,
10 die nicht mehr die anvisierte Länge des hoch geladenen, hydrophilen Blocks $-[V^1-(Q-V^1)_x]-$ aufweisen und zusätzlich einen Überschuß einer nicht abreagierten Startkomponenten hinterlassen.

Neben der vorstehend behandelten Gesamtstöchiometrie der Reaktion ist für das Eigenschaftsbild der Produkte die Wahl der die Wiederholungseinheit V^1 bildenden
15 Komponente(n) von großer Bedeutung.

Geeignete difunktionelle, den Wiederholungseinheiten V^1 zugrunde liegenden Monomere $-[V^1]-$ sind z.B. die Halogencarbonsäureester der Polyalkylenoxiddiole. Bevorzugte Ausgangsmaterialien für deren Synthese sind niedermolekulare, oligomere und polymere Alkylenoxide der allgemeinen Zusammensetzung

20



wobei q und r die oben angegebenen Bedeutungen aufweisen, und es sich um statistische oder blockartige Einheiten handelt. Bevorzugte Vertreter hinsichtlich
25 des Alkylenoxidblockes sind Ethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Tetraethylenglycol, die Oligoethylenglycole mit Molgewichten von 200 bis 10000 g/mol, speziell 300 bis 800, sowie 1,2-Propylenglycol, 1,3-Propylenglycol und Dipropylenglycol.

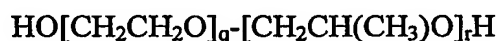
Die Veresterung der Alkylenoxide erfolgt in an sich bekannter Weise (Organikum,
30 Organisch-chemisches Grundpraktikum, 17. Auflage, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1988, S. 402-408) durch Reaktion mit den C_2 - bis C_4 -Halogencarbonsäuren, deren Anhydriden oder Säurechloriden. Bevorzugt werden

die Säurechloride der Chloressigsäure und 3-Chlorpropionsäure eingesetzt und die Reaktion in Abwesenheit von Lösungsmitteln durchgeführt.

In analoger Weise können Alkandiole, Alkendiole und Alkindiole in die entsprechenden reaktiven Esterderivate überführt werden. Beispielhafte Alkohole sind 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,4-But(2-)enol und 1,4-But(2-)inol.

Die Einführung von Alkylen-, Alkenylen-, Alkinylen- und Aryleinheiten erfolgt vorzugsweise ausgehend von den entsprechenden Halogeniden, speziell Chloriden und Bromiden. Beispielhafte Vertreter sind 1,6-Dichlorhexan, 1,4-Dichlorbut-(2)-en, 1,4-Dichlorbut(2)-in und 1,4-Bis(chlormethyl)benzol.

Polyalkylenoxideinheiten können ebenfalls über die α,ω -Dihalogenverbindungen eingeführt werden. Diese sind aus den oligomeren und polymeren Alkylenoxiden der allgemeinen Zusammensetzung



15

wobei q und r die oben angegebenen Bedeutungen aufweisen, beispielsweise durch Chlorierung der Hydroxylgruppen mit SOCl_2 zugänglich (Organikum, Organisch-chemisches Grundpraktikum, 17. Auflage, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1988, S. 189-190).

Mono-, di- oder polyhydroxyfunktionelle Einheiten als Gruppe V^1 können ausgehend von Epoxidderivaten eingeführt werden.

Kommerzielle Beispiele sind 1-Chlor-2,3-epoxypropan, der Glycerol-1,3-bis-glycidylether und Diethylenglycoldiglycidylether und Neopentylglycoldiglycidylether.

Soweit nicht kommerziell verfügbar, können die gewünschten Diepoxide beispielsweise durch Reaktion der entsprechenden Diole mit 1-Chlor-2,3-Epoxypropan unter alkalischen Bedingungen synthetisiert werden.

Es liegt im Rahmen der Erfindung, in die Struktur von V^1 Siloxanketten Z^1 einzuführen. Hieraus ergibt sich u.a. die Möglichkeit, verschieden lange

Siloxanketten für den Aufbau des Gesamtmoleküls zu verwenden. Es ist eine bevorzugte Variante, in V^1 Siloxanketten Z^1 des Kettenlängenbereichs $n_2 = 0$ bis 19, bevorzugt 0 bis 15, besonders bevorzugt 0 bis 10, speziell 0 bis 5, spezieller 0,

einzubauen. Geeignete Startmaterialien zum Einbau sind z.B. die entsprechenden α,ω -Diepoxide oder α,ω -Di(monohalogencarbonsäure)-esterstrukturen.

Bei der Umsetzung von Epoxiden mit primären oder sekundären Aminen ist darauf zu achten, daß für Alkylierungen von tertiären Aminogruppen ein mol H^+ pro mol
5 Epoxid/ tertiäres Amin zuzusetzen wird.

Die Wahl geeigneter Amine als Ausgangskomponenten für die Bildung von Q in der Wiederholungseinheit $-[V^1-(Q-V^1)_x]-$ bestimmt ebenfalls in hohem Maße die Molekülstruktur. Die Verwendung ditertiärer Amine (entsprechend $-[N-N]-$), beispielsweise N,N,N',N' -Tetramethylethylendiamin, N,N,N',N' -
10 Tetramethyltetramethylendiamin, N,N,N',N' -Tetramethylhexamethylendiamin, N,N' -Dimethylpiperazin, führt zu Produkten, in denen jedes Stickstoffatom der Wiederholungseinheit quaterniert ist.

Die Verwendung von sekundär-tertiären Diaminen, beispielsweise N-Methylpiperazin, öffnet den Weg zu Wiederholungseinheiten $-[V^1-(Q-V^1)_x]-$, in
15 denen tertiäre und quartäre Amin- bzw. Ammoniumstrukturen im Verhältnis 1 : 1 vorliegen. Eine teilweise oder vollständige nachträgliche Quaternierung verbliebener tertiärer Aminostrukturen stellt eine bevorzugte Variante zur Einstellung einer gewünschten hohen Dichte der quartären Ammoniumgruppen dar. Die entsprechenden aromatischen Amine Imidazol bzw. Pyrazol führen zu
20 Produkten mit einer delokalisierten Ladung.

Bei Einsatz von primär-tertiären Diaminen, beispielsweise N,N -Dimethylpropylendiamin und 1-(3-Aminopropyl)imidazol, speziell in Kombination mit Diepoxiden, können kammartige Strukturen aufgebaut werden, für die der Quaternierungsgrad während einer abschließenden Alkylierung wählbar ist.
25 Grundsätzlich können die Alkylierungen auch zu Quaternierungsgraden von durchschnittlich weniger als einer quartären Ammoniumgruppe pro Wiederholungseinheit $-[V^1-(Q-V^1)_x]-$ eingestellt werden. Es ist jedoch bevorzugt, mindestens ein Stickstoffatom pro Wiederholungseinheit zu quaternieren.

Ausgehend von disekundären Aminen, beispielsweise Piperazin, N,N' -Bis(2-hydroxyethyl)-hexamethylendiamin, N,N' -Bis(2-hydroxypropyl)hexamethylen-
30 diamin, können grundsätzlich auch Wiederholungseinheiten $-[V^1-(Q-V^1)_x]-$ mit einem durchschnittlichen Gehalt von weniger als einer quartären

Ammoniumgruppe synthetisiert werden. Die disekundären Amine liefern hierbei zunächst polytertiär aminomodifizierte Siloxancopolymere oder aber Präpolymere, die in einer abschließenden Reaktion teilweise oder vollständig zu $-[V^1-(Q-V^1)_x]-$ quaterniert werden können. Es ist aber auch in dieser Variante
5 bevorzugt, wenigstens ein Stickstoffatom pro Wiederholungseinheit zu quaternieren.

Als geeignete Quaternierungsagenzien kommen die allgemein bekannten Stoffgruppen wie Alkylhalogenide, Halogencarbonsäureester, Epoxidderivaten in Gegenwart von H^+ und Dialkylsulfate, speziell Dimethylsulfat, in Betracht.

10 Die Herstellung nicht kommerziell verfügbarer disekundärer Amine erfolgt in einer bevorzugten Ausführungsform ausgehend von den entsprechenden diprimären Aminen, beispielsweise Hexamethyldiamin durch Alkylierung mit Epoxiden, wie z.B. Ethylenoxid, Propylenoxid, Isopropylglycidether unter Ausnutzung der unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten primärer und sekundärer Amine.

15 Es war bereits dargelegt worden, daß im Rahmen der Erfindung die Möglichkeit besteht, Siloxanketten Z^1 in die Struktur von V^1 einzuführen. Als geeignete Startmaterialien wurden exemplarisch die reaktiven Zwischenstufen α,ω -Diepoxide und α,ω -Di(monohalogencarbonsäure)ester benannt.

Als die aus den Ammoniumgruppen resultierenden positiven Ladungen
20 neutralisierende Anionen A^- kommen bevorzugt die während der Quaternierung gebildeten Ionen, wie Halogenidionen, speziell Chlorid und Bromid, Alkylsulfate, speziell Methosulfat, Carboxylate, speziell Acetat, Propionat, Octanoat, Decanoat, Dodecanoat, Tetradecanoat, Hexadecanoat, Octadecanoat, Oleat, Sulfonate, speziell Toluensulfonat in Betracht. Jedoch können durch Ionenaustausch auch andere
25 Anionen eingeführt werden. Zu nennen sind beispielsweise organische Anionen, wie Polyethercarboxylate und Polyethersulfate.

Die Quaternierungsreaktionen werden bevorzugt in Wasser, polaren organischen Lösungsmitteln oder Mischungen beider genannter Komponenten ausgeführt. Geeignet sind z.B. Alkohole, speziell Methanol, Ethanol, i-Propanol und n-
30 Butanol, Glycole, wie Ethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, die Methyl-, Ethyl- und Butylether der genannten Glycole, 1,2-Propylenglycol und 1,3-Propylenglycol, Ketone, wie Aceton und Methylethylketon, Ester, wie Ethylacetat,

Butylacetat und 2-Ethyl-hexylacetat, Ether, wie Tetrahydrofuran und Nitroverbindungen, wie Nitromethan. Die Wahl des Lösungsmittels richtet sich wesentlich nach der Löslichkeit der Reaktionspartner, der angestrebten Reaktionstemperatur und einer gegebenenfalls vorhandenen, die Umsetzung störenden Reaktivität.

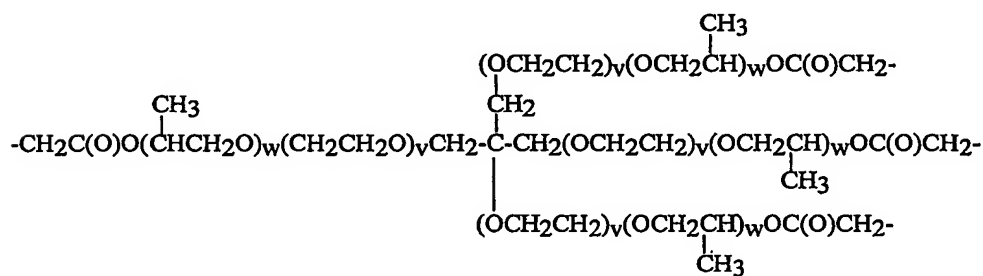
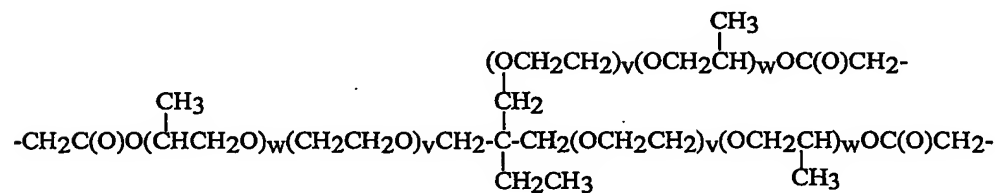
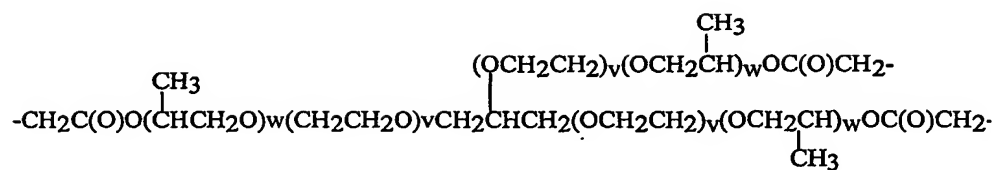
Die Reaktionen werden im Bereich von 20°C bis 130°C, vorzugsweise 40°C bis 100°C ausgeführt.

Um die Bildung von gelartigen, nicht vollständig löslichen, linearen Polyorganosiloxanpolymeren zu vermeiden, wird das Molgewicht zweckmäßig nach oben begrenzt.

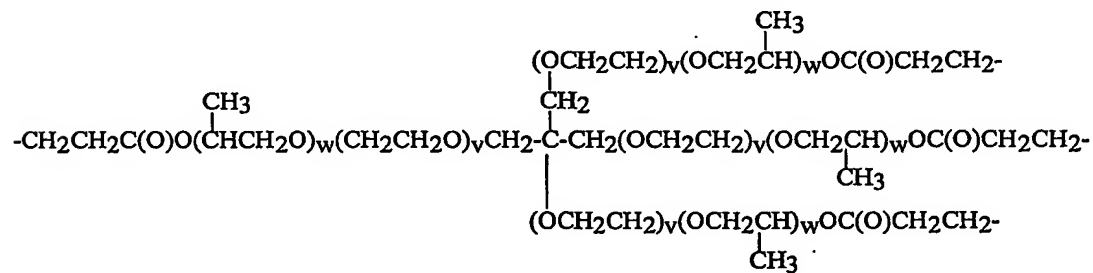
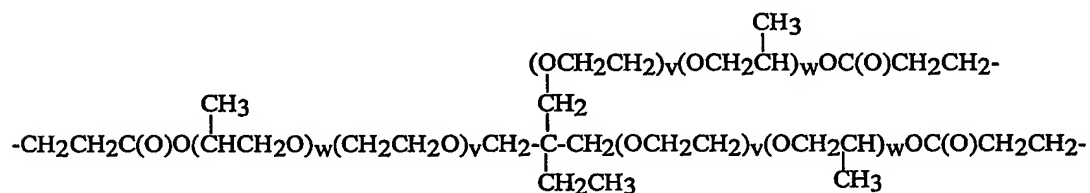
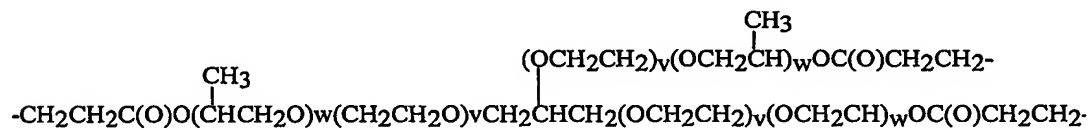
Eine Begrenzung des Molekulargewichtes wird durch die sich bei der Reaktion zwischen Epoxiden, und im Reaktionssystem gegebenenfalls vorhandenem Wasser bzw. Alkohol entstehende Endstopppung oder alternativ durch die zusätzliche Verwendung von tertiären Aminen, wie Trialkylaminen oder monofunktionellen gegenüber Aminogruppen reaktive Verbindungen bewirkt.

D.h., die Polyorganosiloxanpolymere können neben den naturgemäß aus der Umsetzung der monomeren Ausgangsmaterialien resultierenden terminalen Gruppen auch aus monofunktionellen Kettenabbruchsmitteln, wie Trialkylaminen etc. und z.B. daraus resultierende Ammonium-, Amino-, Ether- oder Hydroxy-Endgruppen aufweisen. Sämtliche Fälle der Endstopppung sollen von der vorstehend erwähnten Definition -Q-R und/oder -V-R, worin Q, V und R wie oben definiert ist und R durch Wasserstoff ersetzt sein kann, umfasst sein.

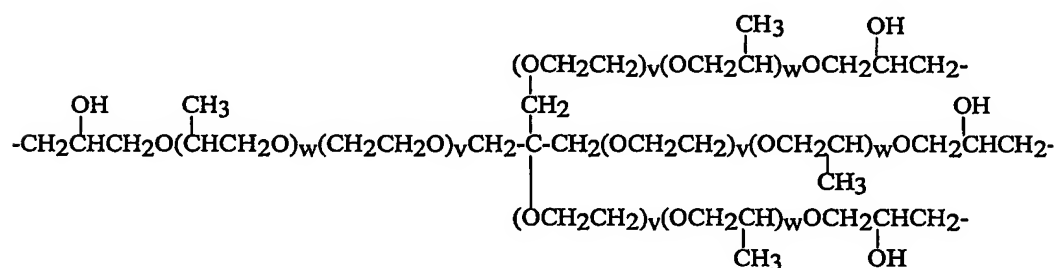
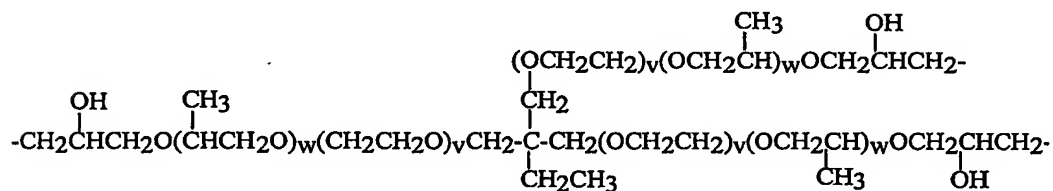
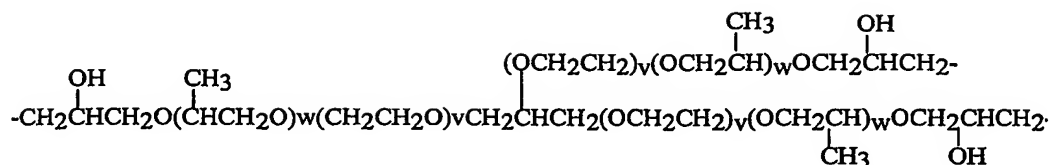
Die erfindungsgemäß als Komponente b1) verwendeten Polysiloxane der allgemeinen Formel (I) können auch Verzweigungseinheiten V^3 enthalten. Dabei handelt es sich um V^3 einen drei- oder höherwertigen, geradkettigen, cyclischen oder verzweigten, gesättigten, ungesättigten oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 1000 Kohlenstoffatomen darstellt, der gegebenenfalls eine oder mehrere Gruppen, ausgewählt aus -O-, -CONH-, -CONR²-, worin R² wie oben definiert ist, -C(O)-, -C(S)-, -Z¹-, das wie oben definiert ist, -Z²- das wie oben definiert ist, und Z³, worin Z³ eine drei- oder höherwertige Organopolysiloxaneinheit ist, enthalten kann. Die Verzweigungseinheit V^3 kann silikonfrei sein. Beispiele hiervon schließen ein:



5



10

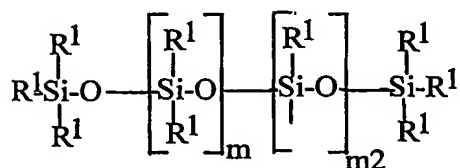
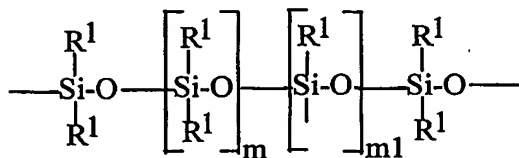


5

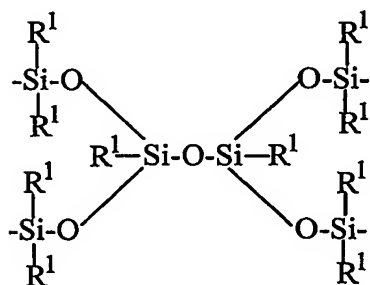
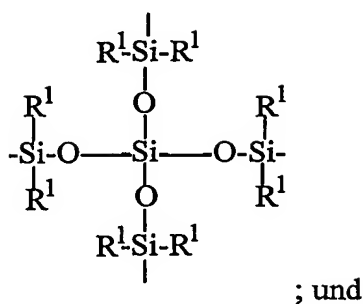
mit $v+w \geq 0$.

Die Verzweigungseinheit V^3 kann eine drei- oder höherwertige Organopolysiloxaneinheit enthalten, wie zum Beispiel:

10

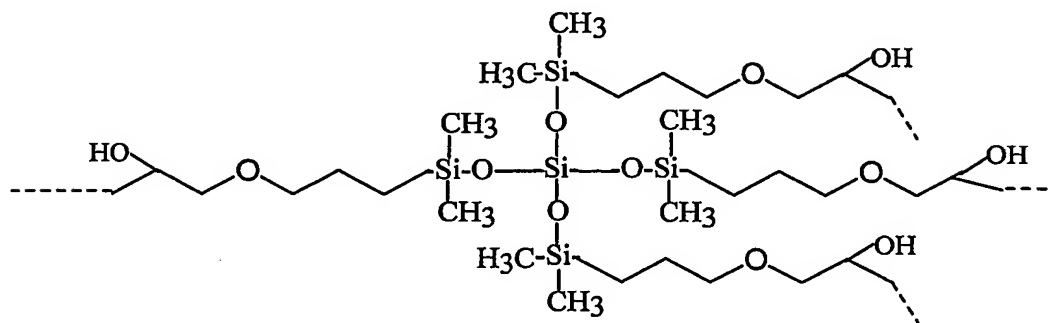


15 worin R^1 wie oben definiert ist, $m = 0$ bis 1000, und $m^1 \geq 1$ und $m^2 \geq 3$ ist,



worin R^1 jeweils wie oben definiert ist.

- 5 Ein Beispiel einer Z^3 -enthaltenden Verzweigungseinheit V^3 ist zum Beispiel:

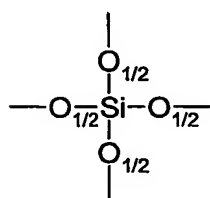


- Die verwendeten Polyamino- und/oder Polyammonium-Polysiloxan-
 10 Verbindungen b1) können bei 25°C fest oder flüssig sein. Für den Fall, dass sie bei
 25°C flüssig sind, liegen die Viskositäten der genannten Polysiloxane b1)
 bevorzugt zwischen 500 bis 50.000.000 mPa.s bei 25°C, bevorzugt 1000 bis
 2.500.000 mPa.s bei 25°C und bei einem Schergeschwindigkeitsgefälle von
 $\text{D} = 1 \text{ s}^{-1}$. Sie können Schmelzpunkte bis 250°C haben, sind aber wasserlöslich,
 15 oder dispergierbar. Ihre Löslichkeit ist bevorzugt mehr als 1 g/l bei 25°C.

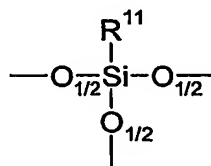
Als Komponente b2) können ein oder mehrere eine Amino- und/oder Ammonium-Polysiloxan-Verbindungen b2) verwendet werden. Diese enthalten wir vorstehend dargelegt, Amino- oder Ammoniumgruppen nur in den Seitengruppen. Bevorzugt handelt es sich bei den Amino- und/oder Ammonium-Polysiloxan-Verbindungen b2) um in den Seitengruppen primäre und/oder sekundäre und/oder tertiäre Aminogruppen tragenden Polysiloxane, worin die Aminogruppen gegebenenfalls protoniert bzw. quarterniert sind, und die gegebenenfalls zusätzliche hydrophile Gruppen enthalten können. Bevorzugt sind die genannten Amino- bzw. Ammoniumgruppen über Kohlenstoff an das Siloxangerüst gebunden. Die genannten Amino- und/oder Ammonium-Polysiloxan-Verbindungen b2) sind bevorzugt Polyalkylsiloxane mit Aminoalkyl- oder Aminoarylsiloxaneinheiten. Die Aminoalkyleinheiten können sowohl an die difunktionellen, trifunktionellen oder den monofunktionellen Endgruppen gebunden sein sowie Bestandteil anderer sauerstoffhaltiger Seitengruppen, insbesondere von Polyetherseitengruppen sein.

Bei den gegebenenfalls vorhandenen zusätzlichen hydrophilisierenden Gruppen handelt es sich bevorzugt um solche, die sich von Polyalkylenoxiden und Sacchariden ableiten.

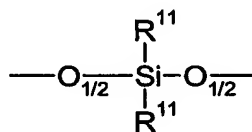
Bei den genannten Aminopolysiloxanen handelt es sich um lineare oder verzweigte Polysiloxane, die aus Siloxy-Einheiten aufgebaut sind, die aus der Gruppe ausgewählt werden, die besteht aus:



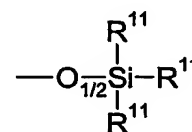
(Q)



(T)



(D)



(M)

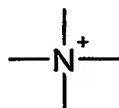
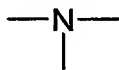
worin R^{11} organische Reste darstellt, die gleich oder verschieden voneinander sein können, mit der Maßgabe, dass mindestens einer der Reste R^{11} mindestens ein Stickstoffatom enthält.

Bevorzugt werden die Substituenten R^{11} aus der Gruppe ausgewählt, die besteht aus:

- geradkettigen, cyclischen oder verzweigten, gesättigten, ungesättigten oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 200 Kohlenstoffatomen, der gegebenenfalls eine oder mehrere Gruppen, ausgewählt aus

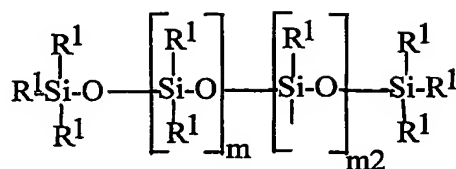
-O-,

- NR^2 -, worin R^2 Wasserstoff, einen einwertigen, geradkettigen, cyclischen oder verzweigten, gesättigten, ungesättigten oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 100 Kohlenstoffatomen darstellt, der eine oder mehrere Gruppen ausgewählt aus -O-, -NH-, -C(O)- und -C(S)- enthalten kann, und der gegebenenfalls durch eine oder mehrere Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe, die besteht aus einer Hydroxylgruppe, einer gegebenenfalls substituierten, bevorzugt ein oder mehrere Stickstoffatome enthaltenden heterocyclischen Gruppe, Amino, Alkylamino, Dialkylamino, Ammonium, Polyetherresten und Polyetheresterresten substituiert sein kann, wobei wenn mehrere Gruppen - NR^2 vorliegen, diese gleich oder verschieden sein können,



-C(O)- und -C(S)- enthalten kann,

und der Rest gegebenenfalls durch eine oder mehrere Substituenten ausgewählt aus Hydroxy und

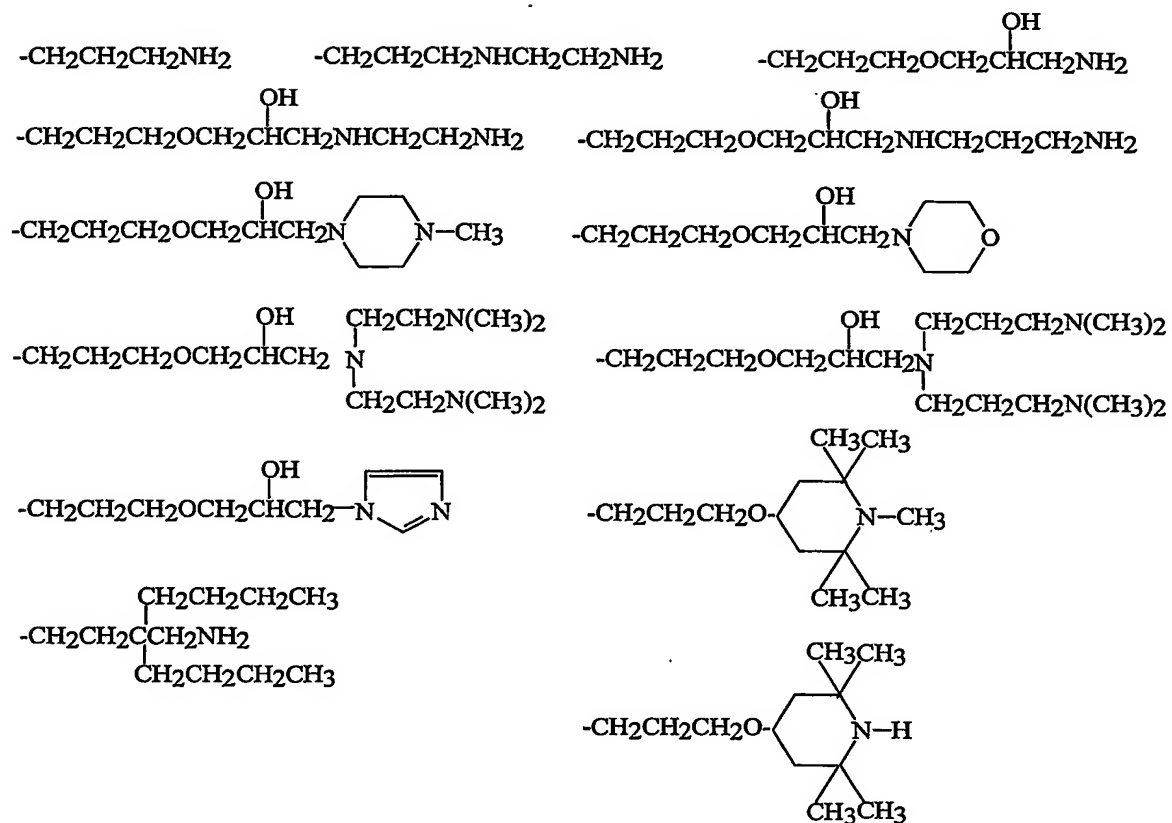


, worin R^1 , m , $m2$, wie oben definiert

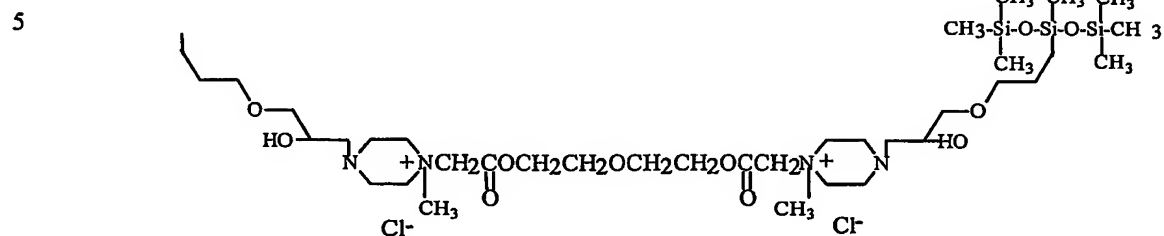
sind, substituiert sein kann,

- Hydroxyl,
- 5 - einem Polyetherrest mit bis zu 20000 Kohlenstoffatomen, der gegebenenfalls eine oder mehrere Amino-, Mono- oder Dialkylamino, oder Arylamino-Gruppen tragen kann,
- einem Saccharid-haltigem organischen Rest,
- oder zwei Substituenten R^{11} aus verschiedenen Siloxyeinheiten bilden
- 10 gemeinsam einen geradkettigen, verzweigten oder cyclischen Alkandiylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen zwischen zwei Siliziumatomen,
- mit der Maßgabe, dass mindestens ein Substituent R^{11} je Molekül Stickstoff enthält, d.h einen stickstoffhaltigen Rest R^{11} darstellt.
- 15 Bevorzugt steht R^{11} für Alkyl, insbesondere Methyl.

Bevorzugte Reste R^{11} , die Stickstoff aufweisen, sind zum Beispiel:

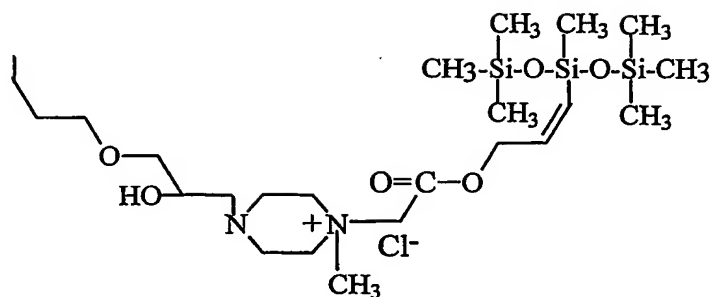


Weitere bevorzugte Amino- bzw. Ammoniumhaltige Reste R¹¹ sind z.B.:



10

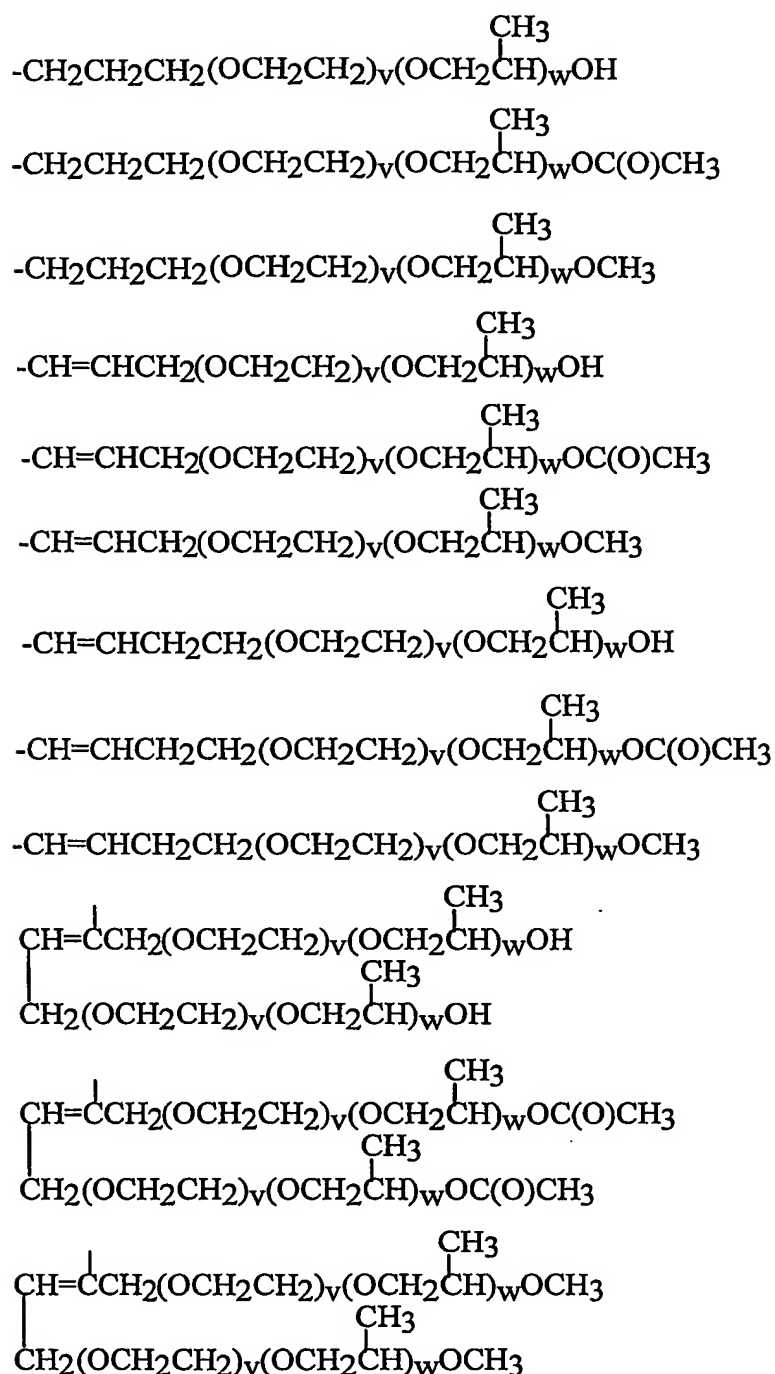
15



Entsprechende Aminopolysiloxane mit derartigen Resten R¹¹ sind offenbart in der WO 02/10256, deren Offenbarungsgehalt zur vorliegenden Anmeldung gehört.

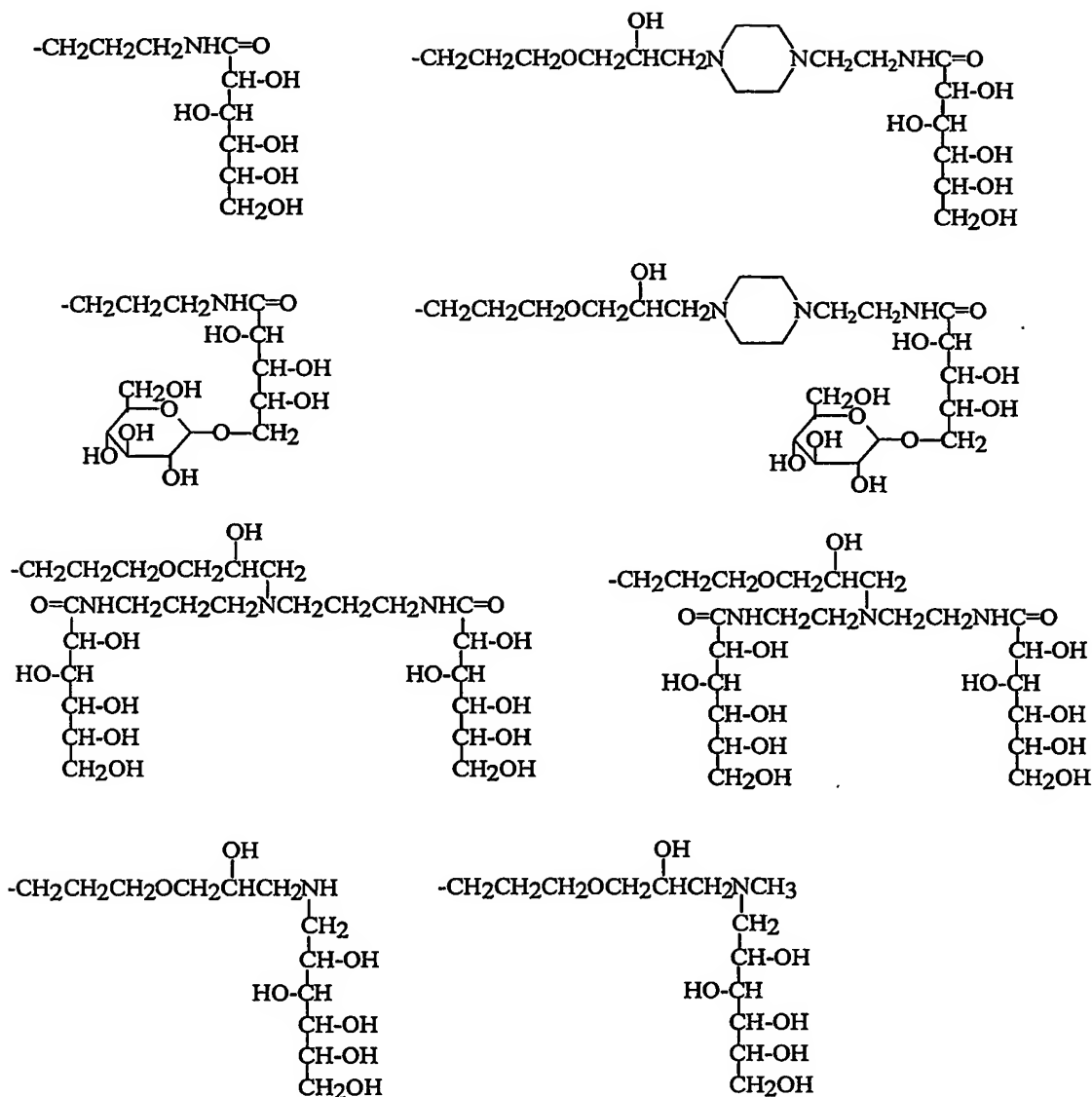
Bevorzugt ist der stickstoffhaltige Rest R¹¹ Aminopropyl oder Aminoethylaminopropyl. Weitere bevorzugte stickstoffhaltige Rest R¹¹ werden aus der Umsetzung von Glycidylxypropylsiloxanen mit Mono- oder Dialkylaminen gebildet. Bevorzugte Verbindungen als Komponente b2) sind daher z.B. Aminopolysiloxane, die aus der Umsetzung von Epoxyalkylsiloxanen mit Ammoniak, primären oder sekundären Aminen hervorgehen, wie die genannten aus der Umsetzung von Glycidylxypropylsiloxanen mit Mono- oder Dialkylaminen erhaltenen. Bevorzugte Alkoxyreste für R¹¹ sind Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, Butoxy, Hexyloxy und Cyclohexyloxy.

Bevorzugte Polyetherreste mit bis zu 20000 Kohlenstoffatomen, die gegebenenfalls eine oder mehrere Amino-, Mono- oder Dialkylamino- oder Arylamino-Gruppen tragen können, für R¹¹ schließen beispielsweise ein:



mit $v+w \geq 1$.

Saccharidhaltige organische Reste für R^{11} sind zum Beispiel:



Die Herstellung solcher Saccharid-haltiger Polysiloxane findet sich z.B. in DE 4 318 536, DE 4 318 537.

- 5 Der mittlere Polymerisationsgrad des Polysiloxanteils der erfindungsgemäß verwendeten Aminopolysiloxane b2), der sich aus Mn ergibt, liegt zweckmäßig bei 1 bis 3000, bevorzugt bei 200 bis 1000.

- Das Verhältnis der stickstofffreien Polyorganosiloxan-Einheiten zu den stickstoffhaltigen Polyorganosiloxan-Einheiten in den erfindungsgemäß verwendeten Aminopolysiloxane b2) beträgt zweckmäßig von 1 : 1 bis 500 : 1.
- 10

Das Verhältnis der polyether- oder saccharid-haltigen Polyorganosiloxan-Einheiten zu den übrigen Polyorganosiloxan-Einheiten kann von 0 bis 1 betragen.

Der typische Stickstoffgehalt der erfindungsgemäß verwendeten Aminopolysiloxane b2) liegt zu Beispiel zwischen 0,005 Gew.-% bis 18 Gew.-%, bevorzugt 0,02 Gew.-% bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,02 Gew.-% bis 1,5 Gew.-%.

Die verwendeten Aminopolysiloxane b2) können bei 25°C fest oder flüssig sein. Für den Fall, dass sie bei 25°C flüssig sind, liegen die Viskositäten der erfindungsgemäß verwendeten Aminopolysiloxane b2) bevorzugt zwischen 500 bis 500.000 mPa.s bei 25°C, bevorzugt 1000 bis 25000 mPa.s bei 25°C und bei einem Schergeschwindigkeitsgefälle von $D = 1 \text{ s}^{-1}$.

Sie können Schmelzpunkte bis 250°C haben, sind aber wasserlöslich, oder dispergierbar. Ihre Löslichkeit ist bevorzugt mehr als 1 g/L bei 25°C.

Einige der vorstehend beschriebenen erfindungsgemäß verwendeten Aminopolysiloxane b2) sind zum Beispiel als Wacker Finish® WR 1100 und General Electric® SF 1923 erhältlich.

Die bevorzugte Menge der Komponente b), d.h. b1) + b2) , bezogen auf die Gesamtmenge der Formulierung, beträgt 1 bis 30, bevorzugt 1 bis 20 Gew.-%.

Bei der wahlweise eingesetzten Komponente c) handelt es sich um ein oder mehrere silikonfreie, bevorzugt kationische Tenside. Bevorzugt handelt es sich um mindestens einen Bestandteil, der aus nicht-polymerisierten, organischen, quaternären Ammonium-Verbindungen ausgewählt wird. Bevorzugt handelt es sich um kohlenwasserstoffgruppenhaltige quaternäre Ammoniumsalzen oder Aminsalze, wobei die Kohlenwasserstoffgruppen bevorzugt 8 bis 28 Kohlenstoffatome enthalten können.

Beispiele der Komponente c) sind Verbindungen der folgenden Formel:



worin R^{12} , R^{13} , R^{14} und R^{15} unabhängig voneinander ausgewählt werden aus der Gruppe, die besteht aus: $\text{C}_1\text{-C}_{28}$ Alkyl, Alkenyl, Hydroxyalkyl, Benzyl, Alkylbenzyl, Alkenylbenzyl, Benzylalkyl und Benzylalkenyl, und X ein Anion ist.

Die Kohlenwasserstoffgruppen R^{12} , R^{13} , R^{14} und R^{15} können unabhängig voneinander polyalkoxyliert, bevorzugt polyethoxyliert oder polypropoxyliert sein, bevorzugter mit Gruppen der allgemeinen Formel $(C_2H_4O)_yH$ worin $y=1$ bis 15, bevorzugt 2 bis 5. Nicht mehr als eine der Gruppen R^{12} , R^{13} , R^{14} und R^{15} sollte Benzyl sein. Die Gruppen R^{12} , R^{13} , R^{14} und R^{15} können unabhängig voneinander eine oder mehrere, bevorzugt zwei Ester-
 5 $(-[-O-C(O)-]; [-C(O)-O-])$ und/oder Amido-gruppen $(-[-CO-N(R^{12})-]; [-N(R^{12})-CO-])$ worin R^{12} wie oben definiert ist, enthalten. Das Anion X kann ausgewählt werden aus Halogeniden, Methosulfate, Acetat und Phosphat,
 10 bevorzugt aus Halogeniden und Methosulfat. Weitere Beispiele der Komponente c) sind tetraorganosubstituierte quaternäre Ammoniumverbindungen mit einem oder zwei langkettigen C8 bis C28 Kohlenwasserstoffresten und zwei oder drei kurzkettigen C1 bis C6 Kohlenwasserstoffresten. Bevorzugt stehen für die langkettigen Reste C12 bis C20 Ketten und für die kurzkettigen Reste Methyl,
 15 Ethyl, Propyl, Butyl, Hexyl, Phenyl und Hydroxyethyl, 2-Hydroxypropyl. Bevorzugte Gegenionen sind Cl^- , Br^- , $CH_3OSO_3^-$, $C_2H_5OSO_3^-$, NO_3^- , $HCOO^-$ und CH_3COO^- .

Beispielhaft seien genannt:

Dodecyl-ethyl-dimethyl-ammonium bromid

20 Didodecyl-dimethyl-ammonium bromid.

In den kationischen Tensiden, die nur eine langkettige Kohlenwasserstoffgruppe R^{12} enthalten, ist die Kettenlänge der langkettigen Kohlenwasserstoffgruppe bevorzugt 12 bis 15 Kohlenstoffatome, und die kurzkettigen Reste R^{13} , R^{14} und R^{15} sind bevorzugt Methyl und Hydroxyethyl.

25 In den kationischen Tensiden, die zwei, drei oder gar vier langkettige Kohlenwasserstoffgruppen enthalten, ist die Kettenlänge der langkettigen Kohlenwasserstoffgruppen bevorzugt von 12 bis 28 Kohlenstoffatome.

Bevorzugte Ester-enthaltende Tenside weisen die Formel auf:



worin R^{16} unabhängig aus C_{1-4} Alkyl, Hydroxyalkyl oder C_{2-4} Alkenyl ausgewählt wird; und worin R^{17} unabhängig aus C_{8-28} Alkyl- oder Alkenylgruppen ausgewählt wird; E eine Estergruppe d.h., $-OC(O)-$ oder $-C(O)O-$, z eine ganze Zahl von 0 bis 8 ist, und X^- wie oben definiert ist. Sie enthalten zwei oder
 5 drei kurzkettige C_1 bis C_6 Kohlenwasserstoffreste. Die ein oder zwei langen Alkylreste pro Molekül leiten sich von Fettsäuren der Längen C_8 bis C_{26} , bevorzugt C_{10} bis C_{20} , speziell C_{12} bis C_{18} , ab. Bei den Fettsäuren bzw. den Schnitten der genannten Kettenlängenbereiche kann es sich um gesättigte Fettsäuren, ungesättigte Fettsäuren, hydroxysubstituierte Fettsäuren oder deren
 10 Mischungen handeln. Beispiele für die genannten Säuren sind Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Ölsäure und Ricinolsäure. Weitere Beispiele sind Talgfettsäure- und Cocosfettsäureschnitte. Deren Anbindung an den quaternierten Stickstoff erfolgt bevorzugt über Oxyethyl, 2-Oxypropyl- oder 1,2-Dioxypropyl- oder Oligooxyethylenspacer. Bevorzugt stehen für die kurzkettigen
 15 Reste Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Hexyl, Phenyl und Hydroxyethyl, 2-Hydroxypropyl. Bevorzugte Gegenionen sind Cl^- , Br^- , $CH_3OSO_3^-$, $C_2H_5OSO_3^-$, NO_3^- , $HCOO^-$ und CH_3COO^- .

Beispielhaft seien genannt

(Talgfettsäureoxyethyl)-trimethyl-ammonium methosulfat
 20 (Cocosfettsäurepentaethoxy)-trimethyl-ammonium methosulfat
 Di(talgfettsäureoxyethyl)-dimethyl-ammonium chlorid
 Di(talgfettsäureoxyethyl)-hydroxyethyl-methyl-ammonium methosulfat
 Di(talgfettsäure-2-oxypropyl)-dimethyl-ammonium methosulfat
 1,2-Ditalgfettsäureoxy-3-trimethyl-propan-ammonium chlorid

25 Ein weiterer Typ bevorzugter esterhaltiger kationischer Tenside kann durch die folgende Formel dargestellt werden:

$\{(R^{16})_3N(CH_2)_zCH [O(O)CHR^{17}] [CH_2O(O)CR^{17}]\}^+X^-$, worin R^{16} , R^{17} , X , und z wie oben definiert sind.

Eine weitere Gruppe der kationischen Tenside c) sind solche der Formel
 30 $R^{18}A(CH_2)_{2-4}NR^{19}R^{20}$ worin R^{18} C_6 - C_{12} Alkyl ist;

A ist eine zweiwertige Gruppe, die aus $-NH-$, $-CONH-$, $-COO-$ oder $-O-$ ausgewählt wird, oder A kann abwesend sein; R^{19} and R^{20} werden unabhängig

ausgewählt aus der Gruppe, die besteht aus H, C₁-C₁₄ Alkyl oder (CH₂-CH₂-O(R²¹)) worin R²¹ H oder Methyl ist.

Besonders bevorzugte Tenside dieses Typs sind Decylamin, Dodecylamin, C₈-C₁₂ Bis(hydroxyethyl)amin, C₈-C₁₂ Bis(hydroxypropyl)amin, C₈-C₁₂ Amidopropyldimethylamin bzw. deren Salze.

Weitere Tenside schließen ein: Fettsäureamide der Formel R²²C(O)N(R²³)₂ wherein R²² eine Alkylgruppe mit 8 bis 28 Kohlenstoffatomen ist und R²³ jeweils ein kurzkettiger Rest, bevorzugt ausgewählt aus Wasserstoff, C₁-C₆ Alkyl und Hydroxyalkyl ist. Auch C₈-C₂₈ N-Alkylpolyhydroxyfettsäureamide können verwendet werden. Typische Beispiele schließen ein: C₁₂-C₁₈ N-Methylglucamide (siehe WO 92/06154). Andere Zuckerderivate schließen z.B. C₈-C₂₈ N-(3-Methoxypropyl)glucamid ein. Diese weisen ebenfalls zwei oder drei kurzkettigen C₁ bis C₆ Kohlenwasserstoffreste auf. Die ein oder zwei langen Alkylreste pro Molekül leiten sich von Fettsäuren der Längen C₈ bis C₂₆, bevorzugt C₁₀ bis C₂₀, speziell C₁₂ bis C₁₈, ab. Bei den Fettsäuren bzw. den Schnitten der genannten Kettenlängenbereiche kann es sich ebenfalls um gesättigte Fettsäuren, ungesättigte Fettsäuren, hydroxysubstituierte Fettsäuren oder deren Mischungen handeln. Beispiele für die genannten Säuren sind Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Ölsäure und Rhicinolsäure. Weitere Beispiele sind Talgfettsäure- und Cocofettsäureschnitte. Deren Anbindung an den quaternierten Stickstoff erfolgt bevorzugt über Amidoethyl und 3-Amidopropylspacer. Bevorzugt stehen für die kurzkettigen Reste Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Hexyl, Phenyl und Hydroxyethyl, 2-Hydroxypropyl. Alternativ kann es sich auch um cyclische Reste, wie Imidazoliniumreste handeln, in die gegebenenfalls zusätzlich Fettalkylsubstituenten eingebaut sind. Bevorzugte Gegenionen sind Cl⁻, Br⁻, CH₃OSO₃⁻, C₂H₅OSO₃⁻, NO₃⁻, HCOO⁻ und CH₃COO⁻.

Beispielhaft seien genannt:

(Undecylensäureamidopropyl)-trimethyl-ammonium methosulfat

(Rhinolsäureamidopropyl)-trimethyl-ammonium methosulfat

1-Methyl-1-talgfettsäureamidoethyl-2-talgfettalkyl-imidazolinium methosulfat

1-Methyl-1-oleylamidoethyl-2-oleyl-imidazolinium methosulfat

1,1-Ethylen-bis(1-methyl-2-talgfettalkyl-imidazolinium) methosulfat.

Neben den quaternären Ammoniumverbindungen können auch Aminsalze Verwendung finden. Hierbei handelt es sich um Salze primärer, sekundärer oder tertiärer Amine mit anorganischen oder organischen Säuren.

Der Stickstoff ist in diesen Aminsalzen durch ein oder zwei langkettige C8 bis C28 Kohlenwasserstoffreste, ein bis drei Wasserstoffatome und wahlweise ein oder zwei kurz-kettige C1 bis C6 Kohlenwasserstoffreste substituiert. Die ein oder zwei langen Alkylreste pro Molekül leiten sich beispielsweise von Fettaminen oder Fettsäuren der Längen C8 bis C26, bevorzugt C10 bis C20, speziell C12 bis C18, ab. Bevorzugte Gegenionen sind Cl^- , Br^- , $\text{CH}_3\text{OSO}_3^-$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_3^-$, NO_3^- , HCOO^- und CH_3COO^- .

Die eingesetzten Fettamine können zur Steigerung der Hydrophilie ethoxyliert sein. Ein Beispiel stellt das ethoxylierte Stearlyaminderivat $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{N}^+\text{H}[(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_5\text{H}]_2 \text{Cl}^-$ dar.

Bei den Fettsäuren bzw. den Schnitten der genannten Kettenlängenbereiche kann es sich um die bereits beschriebenen gesättigten Fettsäuren, ungesättigten Fettsäuren, hydroxysubstituierten Fettsäuren oder deren Mischungen handeln. Beispiele für die genannten Säuren sind Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Ölsäure und Rhicinolsäure. Weitere Beispiele sind Talgfettsäure- und Cocosfettsäureschnitte. Deren Anbindung an den Aminsalzstickstoff erfolgt bei Estern bevorzugt über Oxyethyl, 2-Oxypropyl, 1,2-Dioxypropyl- und bei Amiden bevorzugt über Amidoethyl und 3-Amidopropylspacer. Bevorzugt stehen für die kurz-kettigen Reste Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Hexyl, Phenyl und Hydroxyethyl, 2-Hydroxypropyl. Bevorzugte Gegenionen sind Cl^- , Br^- , $\text{CH}_3\text{OSO}_3^-$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_3^-$, NO_3^- , HCOO^- und CH_3COO^- .

Beispielhaft seien genannt

Stearinsäuretriethanolaminderivat:



Die Menge der wahlweise verwendeten Komponente c) bezogen auf die Gesamtmenge der Formulierung beträgt von 0 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 10 Gew.-%. Falls die Komponente c) in der Formulierung vorliegt, beträgt die Menge bevorzugt zwischen 0,01 Gew.-% und 15 Gew.-%, bevorzugter 1 bis 10 Gew.-%.

5 Die Komponente c) in den erfindungsgemäßen Formulierungen besitzt die Funktion, die Emulgierbarkeit der Komponente a) zu verbessern und gegebenenfalls die Substantivität zu erhöhen.

Bei den optional einzusetzenden Koazervatbildnern gemäß Komponente d) handelt es sich zweckmäßig um kationische Copolymere, die auf natürlichen oder
10 synthetischen Polymerstrukturen beruhen. Darin unterscheiden sie sich von den silikonfreien kationischen Tensiden der Komponent c), die nicht auf Polymerstrukturen beruhen. Es sind ebenfalls Kombinationen natürlicher und synthetischer Polymerer möglich. Koazervatbildner meint komplexe geladene Anionen oder Kationen, die jeweils mit einem gegensinnig geladenen Polymer
15 oder Kolloidteilchen ein komplexes Salz mit verändertem Löslichkeitsverhalten bilden.

Der Ausdruck "Koazervatphase", wie er erfindungsgemäß verwendet wird, schließt alle Arten diskontinuierlicher Phasen ein, wie beispielsweise beschrieben in "B. Jonsson, B. Lindman, K. Holmberg, & B. Kronberb, "Surfactants and
20 Polymers In Aqueous Solution", John Wiley & Sons, 1998" und in „L. Piculell & B. Lindman, Adv. Colloid Interface Sci., 41 (1992)". Der Mechanismus der Koazervation und deren spezifische Ausprägungen sind z.B. beschrieben in "Interfacial Forces in Aqueous Media", C.J. van Oss, Marcel Dekker, 1994, Seiten 245 bis 271. Der Ausdruck "Koazervatphase" (coacervate phase) wird in der
25 Literatur gelegentlich auch als "komplexe Koazervatphase" (complex coacervate phase) oder als "assoziierte Phasentrennung" (associated phase separation) angesprochen.

Der in der erfindungsgemäßen Formulierung wahlweise enthaltene Koazervatphasenbildner gemäß Komponente d) führt beispielsweise beim
30 Zusammentreffen mit anionischen Tensiden oder anionischen Gruppen beliebiger anderer Komponenten beispielsweise bei der Anwendung der erfindungsgemäßen Formulierung, wie in Waschmittelformulierungen,

Faserbehandlungsformulierungen oder bei der Behandlung vorbehandelter Substratoberfläche (anionische Hilfsmittel oder Schmutzpartikel), zur Bildung von Koazervatphasen.

5 Diese Phasenbildung ist beispielsweise mikroskopisch unter Verwendung von Farbstoffen sichtbar.

Der Begriff „kationisch“ bezieht sich für die Substanzen gemäß d) in der Regel auf protonierte Aminoverbindungen oder aber quartäre Ammoniumverbindungen (Tetraorganoammonium-Verbindungen).

10 Natürliche Copolymere leiten sich bevorzugt von Cellulose, Stärke oder Chitosan ab. Als besonders vorteilhaft hervorzuheben sind die durch quartäre Ammoniumgruppen modifizierten Guar Gum Derivate. Diese sind als JAGUAR-Typen von der Rhône-Poulenc (Rhodia) kommerziell erhältlich.

15 Synthetische Copolymere beruhen bevorzugt auf kationischen Strukturen wie Polyvinylaminen, Polyethylenimin und Polydimethyl-diallyl-ammoniumhalogeniden. Alternativ können kationisch modifizierte Materialien auf z.B. Basis von Polyvinylpyrrolidon, Polyacrylamid, Polymethylacrylamid, Polyvinylimidazol und Aminoalkylimidazolcopolymeren eingesetzt werden.

20 Besonders vorteilhaft innerhalb dieser Gruppe sind hochmolekulare Poly(vinylamin-vinylformamid)-Copolymere und hochmolekulare Polyethylenimine.

Generell sind hochmolekulare natürliche oder synthetische Koazervatbildner den niedermolekularen strukturanalogen Verbindungen gegenüber vorzuziehen.

25 Eine dritte Materialgruppe stellen Komplexe polykationischer und polyanionischer Verbindungen, d.h. komplexe Salze dar.

Hierbei sind Kombinationen von natürlichen Polymeren und synthetischen Polymeren bevorzugt. Spezifisch handelt es sich um Kombinationen anionischer natürlicher Polymerer mit kationischen synthetischen Polymeren. Die Paarung kationisches natürliches Polymer mit anionischem synthetischen Polymer ist 30 ebenfalls möglich. Beispiele für bevorzugte Kombinationen sind Carboxymethylcellulose/Polyethylenimin, Carboxymethylcellulose/Polyvinylamin,

Chitosan/Polystyrensulfonsäure,
Chitosan/Polymethacrylsäure.

Chitosan/Polyacrylsäure,

Weiterhin bevorzugt sind Kombinationen von zwei entgegengesetzt geladenen natürlichen Polymeren bzw. synthetischen Polymeren. Beispiele hierfür
5 sind die Kombinationen Carboxymethylcellulose/Chitosan, Polyethylenimin/Polyacrylsäure und Polyvinylamin/Polystyrensulfonsäure.

Die polykationischen Verbindungen können in Form der Basen oder Salze einwertiger Anionen eingesetzt werden. Die polyanionischen Verbindungen können in Form der Säuren oder Salze einwertiger Kationen eingesetzt werden.

10 Synthetische polykationische und polyanionische Verbindungen können in Form ihrer Copolymeren eingesetzt werden, wodurch deren Ladungsdichte variabel gestaltbar ist.

Werden die vorstehend behandelten Komplexe eingesetzt, so ist darauf zu achten, daß deren Nettoladung kationisch ist. Dies bedeutet, daß unabhängig von
15 der konkreten Stoffpaarung ein Überschuß von Amino- bzw. Ammoniumgruppen gegenüber den anionischen Gruppen, wie Carbonsäure, Sulfonsäure, Schwefelsäurehalbestern bzw. deren Salzen, vorliegt.

Als Ergebnis der Komplexierung polykationischer mit polyanionischen Verbindungen der vorstehend beschriebenen Art steigt in gewünschter Weise das
20 Molgewicht des Koazervatbildners.

Falls der Koazervatbildner d) in der erfindungsgemäßen Formulierung enthalten ist, beträgt seine bevorzugte Menge 0,001 bis 5 Gew.-%, bevorzugter 0,1 bis 1 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge der Formulierung.

Bei der in der erfindungsgemäßen Formulierung verwendeten Komponente
25 e) handelt es sich um eine oder mehrere Trägersubstanzen. Diese werden bevorzugt aus festen Trägersubstanzen f) und/oder flüssigen Trägersubstanzen g) ausgewählt. Dies bedeutet im Rahmen der vorliegenden Erfindung, dass die flüssigen Träger bei 40°C flüssig sind, die festen Träger bei 40° fest sind.

Bevorzugte flüssige Träger g) schließen wässrige und nicht-wässrige ein,
30 und können einschließen: Wasser allein oder organische Lösungsmittel, bevorzugt wasserlösliche organische Lösungsmittel allein und/oder Mischungen davon auch mit Wasser. Bevorzugte organische Lösungsmittel schließen ein: Monoalkohole,

Diole, Polyole, wie Glycerin, Glykol, Polyether, wie Polyalkylenglykole, wie Polyethylenglykole und Mischungen davon, auch mit Wasser. Besonders bevorzugt sind Mischungen von Lösungsmitteln, insbesondere Mischungen von niederen aliphatischen Alkoholen, wie Ethanol, Propanol, Butanol, Isopropanol, und/oder

5 Diole, wie 1,2-Propandiol oder 1,3-Propandiol; oder Mischungen davon mit Glycerin. Geeignete Alkohole schließen insbesondere C₁-C₄ Alkohole ein. Bevorzugt ist 1,2-Propandiol.

Der flüssige Träger g) ist zweckmäßig in der erfindungsgemäßen Formulierung, bezogen auf die Gesamtmenge der Formulierung in einer Menge

10 von 0 bis 95 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 65 Gew.-%, noch bevorzugter 0 bis 55 Gew.-% enthalten. Ist der flüssige Träger g) in der erfindungsgemäßen Formulierung enthalten, so beträgt seine bevorzugte Menge mehr als 5, bevorzugter mehr als 10, am meisten bevorzugt mehr als 30 bis 70, bevorzugter bis 60 Gew.-%.

15 Der als Komponente e) verwendete feste Träger f) wird bevorzugt ausgewählt aus Verbindungen, die bei 40°C fest sind. Besonders bevorzugt handelt es sich um Verbindungen, die aus der Gruppe der wasserlöslichen Verbindungen ausgewählt werden, die bei 20°C eine Löslichkeit in Wasser von mindestens 100 Gramm/Liter aufweisen. Beispiele der festen Träger schließen ein:

20 Anorganische oder organische Salze, Polyhydroxyverbindungen, Saccharide, Amide, wie Harnstoff, und höhermolekulare Polyethylenoxide. Bei den festen Trägern f) handelt es sich bevorzugt um Verbindungen, die keine wesentliche grenzflächenaktive Wirkung im Sinne von Tensiden haben. Beispiele für anorganische Salze sind Natriumchlorid, Kaliumchlorid, Natriumcarbonat,

25 Natriumsulfat. Ein Beispiel für ein organisches Salz ist Natriumacetat. Beispiele für erfindungsgemäß einsetzbare Polyhydroxyverbindungen und Saccharide sind Pentaerythrit, Sorbitol, Glucamin, N-Methylglucamin. Erfindungsgemäß einsetzbare Amidderivate sind beispielsweise Harnstoff und stark hydrophile, saccharidmodifizierte Amidderivate wie Ethylendiamin-bisgluconamid, 1,3-

30 Propylendiamin-bisgluconamid, 1,2-Propylendiamin-bisgluconamid Diethyletriamin-bisgluconamid, Dipropylentriam-bisgluconamid, N-Methyl-dipropylentriamin-bisgluconamid, N,N-Dimethyl-ethylendiamin-gluconamid N,N-

Dimethyl-propylendiamin-gluconamid. Die letztgenannten saccharidmodifizierten Amidderivate sind durch regioselektive Reaktion der primären Aminogruppen der entsprechenden Amine mit Saccharidcarbonsäurelactonen, wie Gluconsäurelacton oder Glucopyranosylarabinonsäurelacton, zugänglich (DE 4 318 536, DE 4 318 537).

Der feste Träger f) ist zweckmäßig in der erfindungsgemäßen Formulierung, bezogen auf die Gesamtmenge der Formulierung, in einer Menge von 0 bis 95 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 65 Gew.-%, noch bevorzugter 0 bis 55 Gew.-% enthalten. Ist der feste Träger f) in der erfindungsgemäßen Formulierung enthalten, so beträgt seine bevorzugte Menge mehr als 5, bevorzugter mehr als 10, am meisten bevorzugt mehr als 30 bis 70, bevorzugter bis 60 Gew.-%.

Der feste Träger f) und der flüssige Träger g) können in beliebigen Verhältnissen zueinander vorliegen. Die Wahl des Verhältnisses hängt davon ab, ob flüssige, pastöse oder feste Zusammensetzungen der Formulierung gewünscht werden.

Die erfindungsgemäße Formulierung kann nach Maßgabe der Anwendungsgebiete neben den vorstehend beschriebenen Komponenten a) bis g) weitere andere Inhaltsstoffe bzw. Hilfsmittel enthalten.

Bei Anwendung in Waschmitteln können z.B. sogenannte Builder, wie z.B. Zeolithe, Silikate, Polyphosphate, Alkalimetall-zitrate, -2,2-oxydisuccinate, -carboxymethyloxysuccinate, -nitrilotriacetate, und Natriumcarbonat, Enzyme, Entschäumer, wie Silikonverbindungen und Stabilisatoren anwesend sein. Die Stabilisatoren dienen beispielsweise der Stabilisierung der Komponente b); in dem sie deren Koagulation und Sedimentation verhindern. Die Stabilisatoren sind z.B. 'Gums' und andere Polysaccharide, wie zum Beispiel Carrageen Gum, andere Verdickungsmittel oder Rheologieadditive. Bevorzugt ist der Stabilisator eine kristalline hydroxyl-haltige Verbindung, wie Trihydroxystearin, ein hydriertes Öl oder ein Derivat davon.

Weitere Hilfsmittel, die insbesondere in Waschmitteln enthalten sein können, sind Kupplungsmittel, wie Hexylamin, Octylamin, Nonylamin, ihre C1-C3 sekundären oder tertiären Analoge und Alkandiole.

Weitere Hilfsmittel, die insbesondere in Waschmitteln enthalten sein können, sind auf den Substraten haftende Duftstoffe, Chelatisierungsmittel, andere oberflächenaktive Stoffe.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Formulierung kann beispielsweise
5 die Herstellung einer homogenen Grundmischung a) + b) und das Einbringen der optionalen Komponenten c) bis e) beeinhalt.

In einer vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung werden zunächst die Komponenten a) und b) homogen zu einer Vormischung, gegebenenfalls unter Zusatz von Teilen der Trägersubstanz e) vermischt. Homogen bedeutet im Kontext
10 der Erfindung weitgehend gelöst oder aber transparent feinteilig dispergiert. In diese homogene Vormischung kann beispielsweise die optionale Komponente c) nachfolgend eingebracht werden. Dieses Einbringen kann je nach Struktur der Vormischungskomponenten a) und b) bzw. der Komponente c) wiederum zu einer homogenen Mischung oder aber einer sichtbar gröber dispersen Verteilung von c)
15 in der Vormischung a) + b) führen. In diese Mischung können ja nach Anwendungszweck d), (gegebenenfalls weiteres) e), d.h. f) und/oder g) eingebracht werden.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird in die Vormischung a) + b) eine Lösung von c) in Wasser e) oder eine Lösung von d) in
20 Wasser e) oder eine Mischung aus c) und d) eingebracht. Eine Zumischung von c) + d) + e) zur Vormischung a) + b) liegt ebenfalls im Rahmen der Erfindung.

Mit diesen verschiedenen Mischungsstrategien kann Einfluß auf die mikroskopische Verteilung der Komponenten im Gesamtsystem und somit die Produkteigenschaften genommen werden.

25 Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung der erfindungsgemäßen Formulierung in kosmetischen Formulierungen, in Waschmitteln oder zur Oberflächenbehandlung von Substraten.

Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung der erfindungsgemäßen Formulierung zur Faserbehandlung bzw. Faserausrüstung.

30 Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung der erfindungsgemäßen Formulierung zur Behandlung von Textilien und anderen natürlichen und synthetischen faserartigen Materialien, einschließlich Papier.

Die erfindungsgemäßen Formulierungen sind besonders geeignet zur Verwendung in Gegenwart von anionischen Tensiden, insbesondere in Waschmittelformulierungen oder bei der Behandlung von vorbehandelten Fasern.

Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung der erfindungsgemäßen
5 Formulierung als Weichmacher.

Die vorstehend beschriebenen Mischungen stellen Formulierungen dar, die sich zur Behandlung von Textilien und anderen natürlichen und synthetischen faserartigen Materialien insbesondere in Gegenwart von anionischen Tensiden aus Waschmittelformulierungen oder Mitteln zur Faservorbehandlung eignen. Zu
10 diesem Zweck können die erfindungsgemäßen Formulierungen in Waschmittel direkt eingebaut oder aber separat in den laufenden Waschprozeß dosiert werden. Im Ergebnis der Anwendung der erfindungsgemäßen Formulierungen während des Waschprozesses, wird den behandelten Substraten eine silicontypische Weichheit, verbesserte Elastizität und verringerte Knitterneigung verliehen.

Weiterhin können die beschriebenen Formulierungen Verwendung finden
15 als Bestandteil separater Weichmachersysteme nach der Wäsche von Fasern und Textilien. Weiterhin können die beschriebenen Formulierungen Verwendung finden zur Oberflächenbehandlung von Substraten, wie natürliche und synthetische Fasern, einschließlich Papier und Textilien, als Bestandteil von Systemen zur
20 textilen Erstausrüstung, als Bügelhilfe und Mittel zur Verhinderung bzw. Rückgängigmachung von Textilverknitterungen. Es ist weiterhin möglich, die erfindungsgemäßen Formulierungen in kosmetische Systeme zur Behandlung von Haaren und Haut einzuführen.

Die erfindungsgemäßen Formulierungen können in flüssiger, einschließlich
25 pastöser oder fester Form vorliegen. Ferner kann die Formulierung in verkapselter Form in einer flüssigen oder festen Matrix vorliegen.

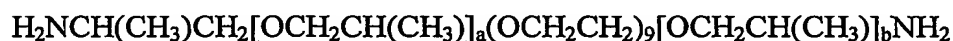
Eine bevorzugte Formulierung der vorliegenden Erfindung enthält:

- a): 5 bis 99, bevorzugt 10 bis 80, bevorzugter 10 bis 40,
- b): 1 bis 95, bevorzugt 1 bis 30, bevorzugter 1 bis 20,
- 30 c): 0 bis 10, bevorzugt 1 bis 10,
- d): 0 bis 1, bevorzugt 0,1 bis 1,
- e): 0 bis 70, bevorzugt 30 bis 70,

wobei die Mengenangaben Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Formulierung sind.

Beispiele**Beispiel 1** (Herstellung des Quats gemäß WO 02/10259)

In einem 1 Liter Dreihalskolben werden 24 g Wasser und 4,18g (0,048 mol tertiäre
 5 Aminogruppen) N,N,N',N'-Tetramethyl-1,6-hexandiamin und 3.8g (0,012 mol
 primäre Aminogruppen) eines unter dem Handelsnamen Jeffamin® ED 600
 erhältlichen Alkylenoxiderivates der Struktur

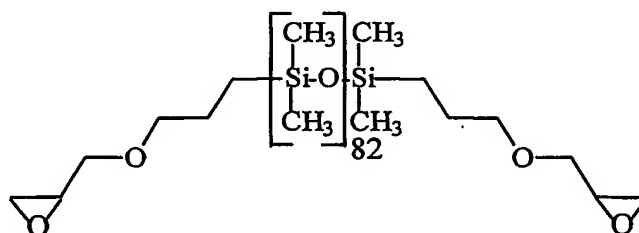


10

mit $a+b = 3,6$

bei Raumtemperatur vorgelegt. Innerhalb von 5 Minuten werden 12,0g (0,03 mol)
 Dodecansäure in Form einer 50%igen Lösung in 2-Propanol und 1,8g (0,03 mol)
 15 Essigsäure zugesetzt. Nach Erwärmung des Ansatzes auf 50°C werden innerhalb
 von 30 Minuten 194,1g (0,06 mol Epoxygruppen) eines Epoxysiloxans der
 durchschnittlichen Zusammensetzung

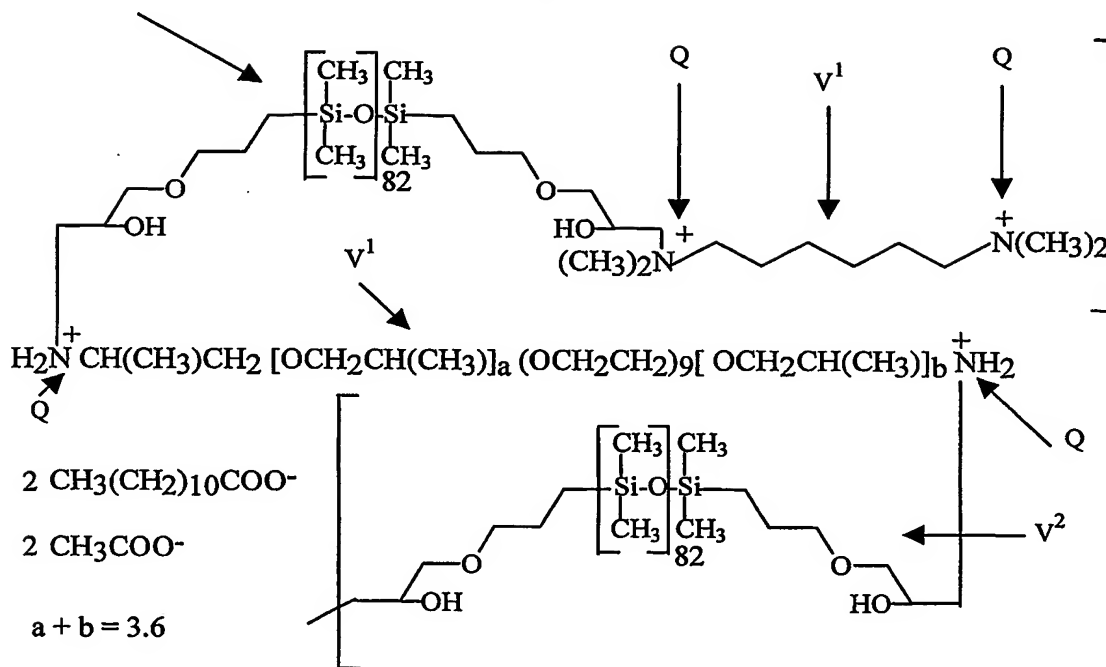
20



25

und 30ml 2-Propanol zugetropft. Die gelbe, trübe Mischung wird für 6 Stunden auf
 Rückflußtemperatur erhitzt. Nach Entfernung aller bis 100°C/2mmHg in Vakuum
 30 flüchtigen Bestandteile werden 204g eines farblosen, trüben Materials als
 Komponente b1) erhalten, welches folgende Strukturelemente enthält:

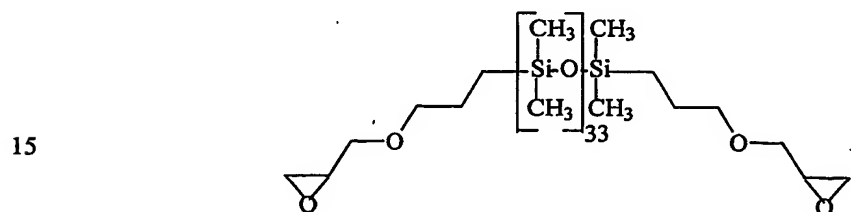




- In der obigen Formel sind zum Zwecke der Erläuterung auch die Wiederholungseinheiten Q, V¹ und V² eingezeichnet. Aus dem molaren Verhältnis der V¹-Gruppen-enhaltenden polysiloxanfreien Diaminokomponenten und der V²-Gruppen-enhaltenden, langkettigen Polysiloxangruppen-haltigen Diepoxykomponente von 1:1 ergibt sich ein Verhältnis von V²/V¹ von 1:1.

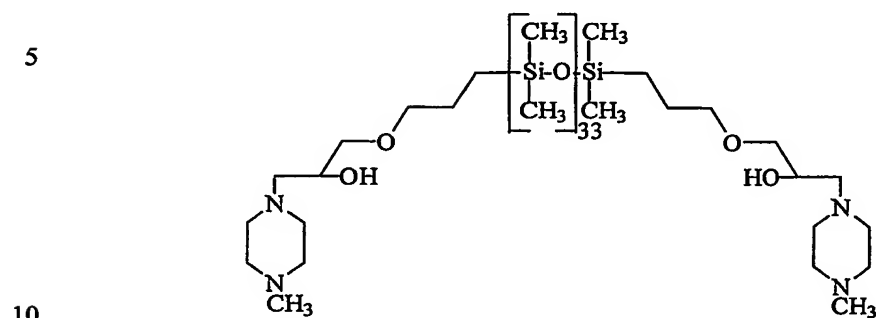
Beispiel 2 (Herstellung des Quats gemäß WO 02/10257)

- a) 211,1 g (0,15 mol Epoxygruppen) eines Epoxysiloxans der durchschnittlichen Zusammensetzung



und 15,2 g (0,15 mol) N-Methylpiperazin wurden in 225 ml i-Propanol gelöst und 4 Stunden auf 90 °C erhitzt. Nach dem Reaktionsende wurde das Lösungsmittel

durch Destillation im Wasserstrahlvakuum und abschließend im Ölpumpenvakuum entfernt. Es wurden 217 g eines klaren, gelblichen Produktes der Struktur



erhalten.

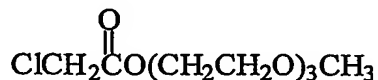
^{13}C -NMR:

Substruktur

shift (ppm)

- <u>C</u> H(OH)-	66,07
-CH(OH)- <u>C</u> H ₂ -N-	60,74
-CH(OH)-CH ₂ -N- <u>C</u> H ₂ -	53,20
-CH(OH)-CH ₂ -N-CH ₂ - <u>C</u> H ₂ -	55,10
<u>C</u> H ₃ -N=	45,87

- 15 b) 200 g (1,21 mol) Triethylenglycolmonomethylether wurden unter Stickstoff bei 20°C Raumtemperatur vorgelegt. Unter intensiven Rühren wurde innerhalb 30 Minuten 151 g (1,34 mol) Chloressigsäurechlorid zugetropft. Während des Zutropfens stieg die Temperatur auf 90 °C an und eine intensive HCl-Entwicklung setzte ein. Nach Beendigung des Zutropfens wurde der Ansatz 30 Minuten auf 130
- 20 °C erhitzt. Abschließend wurden alle bis 130 °C und bei 20 hPa siedenden Bestandteile abdestilliert. Es wurden 301 g einer hellgelben, viskosen Flüssigkeit der Zusammensetzung



25

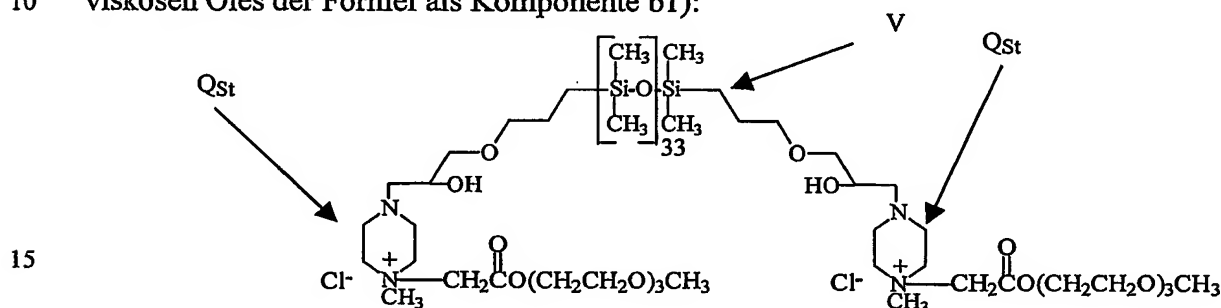
erhalten.

Die gaschromatographisch bestimmte Reinheit des Esters beträgt 99%.

^{13}C -NMR:

Substruktur	shift (ppm)
$\text{Cl}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-}$	40,8
$\text{ClCH}_2\text{-}\underline{\text{C}}(\text{O})\text{-}$	167,3
$\text{ClCH}_2\text{-CH}_2\text{-C}(\text{O})\text{-O}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-}$	65,2
$\text{ClCH}_2\text{-CH}_2\text{-C}(\text{O})\text{-OCH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-}$	68,7
$\text{-CH}_2\text{-O}\underline{\text{C}}\text{H}_3$	58,8

- 5 c) 19,61 g ($6,5 \cdot 10^{-3}$ mol) des α,ω -Aminosiloxans gemäß Beispiel 4a) und 3,12 g ($1,3 \cdot 10^{-2}$ mol) des Chloressigsäureesters gemäß Beispiel 4b) wurden unter Stickstoff in 50 ml i-Propanol gelöst und 12 Stunden auf Rückflußtemperatur erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wurden alle bis 70 °C und bei 20 hPa siedenden Bestandteile entfernt. Es wurden 19,7 g eines gelblich-hellbraunen
- 10 viskosen Öles der Formel als Komponente b1):



erhalten. Gaschromatographisch wurde ein quantitativer Umsatz des Esters festgestellt.

20 ^{13}C -NMR:

Substruktur	shift (ppm)
$\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}(\text{OH})\text{-}$	65,9/66,1
$\text{-CH}(\text{OH})\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-N-}$	52,6
$\text{-CH}(\text{OH})\text{-CH}_2\text{-N-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-}$	45,4
$\text{-CH}(\text{OH})\text{-CH}_2\text{-N-CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-}$	60,5/60,6
$\text{-CH}(\text{OH})\text{-CH}_2\text{-N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-}$	61,4

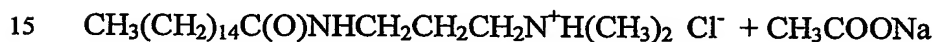
-CH(OH)-CH ₂ -N-CH ₂ -CH ₂ -N ⁺ -CH ₂ - <u>C</u> (O)-	169,6/169,9
<u>C</u> H ₃ -N ⁺ ≡	52,9
-CH ₂ -O <u>C</u> H ₃	58,6

Gemäß ¹³C-NMR Spektrum erfolgt die Quartärnierung selektiv an den methylsubstituierten Stickstoffatomen.

5 Beispiel 3

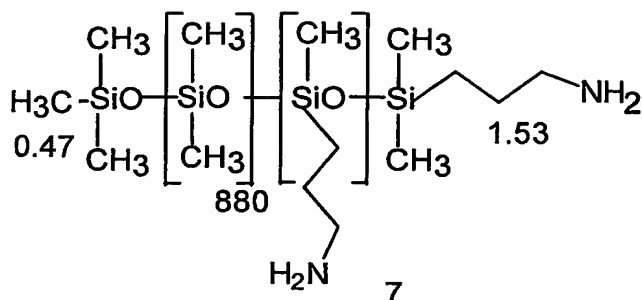
153g (1.5mol) H₂NCH₂CH₂CH₂N(CH₃)₂ werden unter Stickstoff in einem Vierhalskolben vorgelegt. Innerhalb 15 Minuten werden 412.3g (1.5mol) Palmitoylchlorid zugetropft. Die Zugabe wird so reguliert, daß der Ansatz im Temperaturbereich von 100°C bis 120°C verbleibt. Nach Abschluß der Zugabe
 10 wird kurzzeitig Vakuum angelegt, um die entstandene weiß-gelbliche viskose Masse zu entgasen. In diese viskose Masse werden bei 100°C 123g (1.5mol) Natriumacetat gegeben. Nach Abkühlung werden 556g einer weiß-gelblichen, harten Masse gewonnen.

Zusammensetzung:



Beispiel 4

Ausgehend von tetramerem Cyclodimethylsiloxan bzw. einem Cyclosiloxan-Polydimethylsiloxandiol-Gemisch sowie Aminopropylmethyldiethoxysilan,
 20 Aminopropyldimethyl-ethoxysilan, gegebenenfalls Zusatz von Wasserspuren sowie Hexamethyldisiloxan erzeugt man durch bekannte alkalisch katalysierte Äquilibrierung und Kondensation unter Austritt von Ethanol ein Aminosiloxan b2) der nachfolgenden durchschnittlichen Verhältnisformel:



Gemäß ^1H -NMR Spektrum enthält dieses Material noch Spuren von Ethoxygruppen.

5 Beispiel 5

Es werden folgende Formulierungen hergestellt:

Formulierung 1	Formulierung 2
14.5g Siloxanquat gemäß Beispiel 1	14.5g Aminosiloxan gemäß Beispiel 4
3.3g Siloxanquat gemäß Beispiel 2	3.3g Siloxanquat gemäß Beispiel 2
28.9g Polydimethylsiloxan Viskosität 1.000.000mPas	28.9g Polydimethylsiloxan Viskosität 1.000.000mPas
3.3g Aminsatz gemäß Beispiel 3	3.3g Aminsatz gemäß Beispiel 3
50g Wasser	50g Wasser

Formulierung 3	Formulierung 4
14.5g Siloxanquat gemäß Beispiel 1	14.5g Aminosiloxan gemäß Beispiel 4
3.3g Siloxanquat gemäß Beispiel 2	3.3g Siloxanquat gemäß Beispiel 2
28.9g Polydimethylsiloxan Viskosität 1.000.000mPas	28.9g Polydimethylsiloxan Viskosität 1.000.000mPas
3.3g Aminsatz gemäß Beispiel 3	3.3g Aminsatz gemäß Beispiel 3
50g Wasser + 0.74g eines kationischen Guar Gums (MW 425.000; 0.7mmol/g N^+)	50g Wasser + 0.74g eines kationischen Guar Gums (MW 425.000; 0.7mmol/g N^+)

Zur Herstellung der Formulierungen werden für F1 zunächst die beiden Siliconquats bzw. für F2 das Aminosiloxan und das Siliconquat miteinander gemischt. In diese Mischungen wird das Polydimethylsiloxan homogen eingerührt.

- 5 Nachfolgend wird das Aminsalt in diesen Vormischungen fein verteilt. Es entsteht jeweils eine opaque Masse. Abschließend wird in F1 und F2 das Wasser langsam eingerührt, so daß weiße emulsionsartige Flüssigkeiten erhalten werden.

In die Formulierungen F3 und F4 wird abschließend die wässrige Guar Gum Lösung eingerührt.

10

Beispiel 6

Zum Nachweis der weichmachenden Eigenschaften werden Waschversuche in einer Trommelwaschmaschine mit einem pulverförmigen (Dash® 2in1) und einem flüssigen (Ariel liquid®) Waschmittel ausgeführt.

15

Waschversuch W1
40°C, 20 min, anschließend 5x spülen
110g Dash® 2in1 Matrix ohne Bentonit
2kg Wäsche (1850g Ballastmaterial + 5 Frotteelappen insgesamt 150g)
10 l Wasser in der Maschine
13.5g Formulierung F1 unmittelbar nach Dash 2in 1 Matrix separat eingespült

Waschversuch W2	Waschversuch W3
40°C, 20 min, anschließend 5x spülen	40°C, 20 min, anschließend 5x spülen
110g Dash 2in1 Matrix ohne Bentonit	75g Ariel liquid
2kg Wäsche (1850g Ballastmaterial + 5 Frotteelappen insgesamt 150g)	2kg Wäsche (1850g Ballastmaterial + 5 Frotteelappen insgesamt 150g)

10 l Wasser in der Maschine	10 l Wasser in der Maschine
13.5g Formulierung F2 unmittelbar nach Dash 2in 1 Matrix separat eingespült	13.5g Formulierung F2 vor dem Waschversuch in Ariel liquid eingebracht

Waschversuch W4	Waschversuch W5
40°C, 20 min, anschließend 5x spülen	40°C, 20 min, anschließend 5x spülen
110g Dash 2in1 Matrix ohne Bentonit	75g Ariel liquid
2kg Wäsche (1850g Ballastmaterial + 5 Frotteelappen insgesamt 150g)	2kg Wäsche (1850g Ballastmaterial + 5 Frotteelappen insgesamt 150g)
10 l Wasser in der Maschine	10 l Wasser in der Maschine
13.5g Formulierung F3 unmittelbar nach Dash 2in 1 Matrix separat eingespült	13.5g Formulierung F4 vor dem Waschversuch in Ariel liquid eingebracht

Die bei Waschversuch W1 durch F1 weichgemachten 5 Frotteelappen wurden mit 5 Lappen verglichen, die identisch mit 'Ariel® liquid' allein gewaschen wurden.

- 5 Die bei Waschversuch W2 durch F2 weichgemachten 5 Frotteelappen wurden mit 5 Lappen verglichen, die identisch mit Ariel liquid allein gewaschen wurden.

Die bei Waschversuch W3 durch F2 weichgemachten 5 Frotteelappen wurden mit 5 Lappen verglichen, die identisch mit Ariel®liquid allein gewaschen wurden.

- 10 Die bei Waschversuch W4 durch F3 weichgemachten 5 Frotteelappen wurden mit 5 Lappen verglichen, die identisch mit Ariel liquid allein gewaschen wurden.

Die bei Waschversuch W5 durch F4 weichgemachten 5 Frotteelappen wurden mit 5 Lappen verglichen, die identisch mit Ariel liquid allein gewaschen wurden.

Auf einer Skala von 0 bis 4 Punkten, d.h. 1 = sehr gut, erreichten die erfindungsgemäß gewaschenen Lappen folgende durchschnittliche Punktzahlen:

15

Versuch	W1	W2	W2	W4	W5
Formulierung	F1	F2	F2	F3	F4
Detergenz	Dash 2in1	Dash 2in1	Ariel liquid	Dash 2in1	Ariel liquid
Punkte	+1.68	+1.77	+1.80	1.30	1.45
Testpersonen	4	4	4	4	4

1) Formulierung, enthaltend:

- 5 a) mindestens eine stickstofffreie Polysiloxan-Verbindung,
b) mindestens eine Polyamino- und/oder Polyammonium-Polysiloxan-
Verbindung b1) und/oder mindestens eine Amino- und/oder
Ammonium-Polysiloxan-Verbindung b2),
c) wahlweise ein oder mehrere silikonfreie Tenside,
10 d) wahlweise einen oder mehrere Koazervatphasenbildner,
e) wahlweise eine oder mehrere Trägersubstanzen.

2) Formulierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, sie bezogen auf
die Gesamtmenge der Komponenten a) und b),

- 15 5 bis 99 Gew.-% der Komponente a) und
1 bis 95 Gew.-% der Komponente b) enthält.

3) Formulierung nach Anspruch 1 oder 2, worin die Komponente e) aus festen
Trägersubstanzen f) und/oder flüssigen Trägersubstanzen g) ausgewählt
20 wird.

4) Formulierung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet,
dass sie, bezogen auf 100 Gewichtsteile der Komponenten a) und b), 0 bis
1500 Gewichtsteile der Komponenten c), d) und e) enthält.

25 5) Formulierung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet,
dass sie, bezogen auf 100 Gewichtsteile der Komponenten a) und b), 0 bis
70 Gewichtsteile der Komponente c) enthält.

30 6) Formulierung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet,
dass sie, bezogen auf 100 Gewichtsteile der Komponenten a) und b), 0 bis
10 Gewichtsteile der Komponente d) enthält.

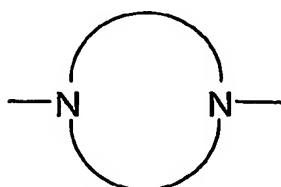
- 7) Formulierung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass sie, bezogen auf 100 Gewichtsteile der Komponenten a) und b), 0 bis 710 Gewichtsteile der Komponente f) enthält.
- 5 8) Formulierung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass sie, bezogen auf 100 Gewichtsteile der Komponenten a) und b), 0 bis 710 Gewichtsteile der Komponente g) enthält.
- 10 9) Formulierung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente a) mindestens ein Bestandteil ist, der aus der Gruppe ausgewählt wird, die besteht aus: geradkettigen, cyclischen, verzweigten und partiell vernetzten Polyorganosiloxanen.
- 15 10) Formulierung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyamino- und/oder Polyammonium-Polysiloxan-Verbindung b1) aus Polysiloxan-Verbindungen ausgewählt wird, die mindestens eine Einheit der Formel (I) enthalten:

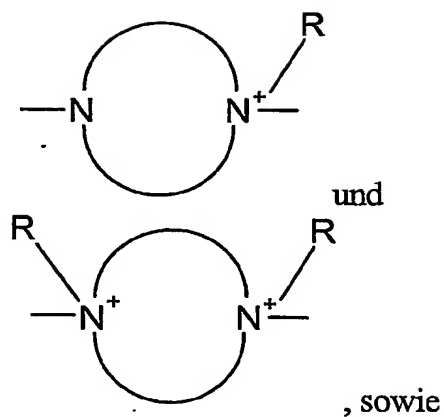


worin Q aus der Gruppe ausgewählt wird, die besteht aus:



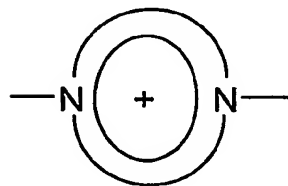
einem gesättigten oder ungesättigten diaminofunktionellen Heterocyclus der Formeln:





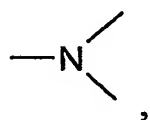
einem aromatischen diaminofunktionellen Heterocyclus der Formel:

5

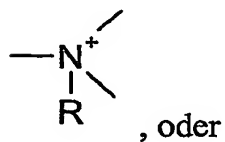


einem dreiwertigen Rest der Formel:

10

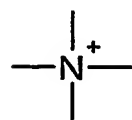


einem dreiwertigen Rest der Formel:



15

einem vierwertigen Rest der Formel,



worin R jeweils Wasserstoff oder einen einwertigen organischen Rest darstellt,

wobei Q nicht an ein Carbonylkohlenstoffatom bindet,

5

V mindestens ein Bestandteil ist, der aus der Gruppe ausgewählt wird, die aus V^1 , V^2 und V^3 besteht, worin

10

V^2 ausgewählt wird aus zweiwertigen, geradkettigen, cyclischen oder verzweigten, gesättigten, ungesättigten oder aromatischen Kohlenwasserstoffresten mit bis zu 1000 Kohlenstoffatomen (wobei die Kohlenstoffatome des unten definierten Polysiloxanrestes Z^2 nicht mitgezählt werden), die gegebenenfalls eine oder mehrere Gruppen, ausgewählt aus

15

-O-, -CONH-,

20

-CONR²-, worin R² Wasserstoff, einen einwertigen, geradkettigen, cyclischen oder verzweigten, gesättigten, ungesättigten oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 100 Kohlenstoffatomen darstellt, der eine oder mehrere Gruppen ausgewählt aus -O-, -NH-, -C(O)- und -C(S)- enthalten kann, und der gegebenenfalls durch eine oder mehrere Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe, die besteht aus einer Hydroxylgruppe, einer gegebenenfalls substituierten, bevorzugt ein oder mehrere Stickstoffatome enthaltenden heterocyclischen Gruppe, Amino, Alkylamino, Dialkylamino, Ammonium, Polyetherresten und Polyetheresterresten substituiert sein kann, wobei wenn mehrere Gruppen -CONR² vorliegen, diese gleich oder verschieden sein können,

25

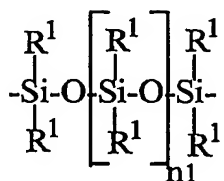
30

-C(O)- und -C(S)- enthalten kann,

der Rest V^2 gegebenenfalls durch eine oder mehrere Hydroxylgruppen substituiert sein kann, und

5

der Rest V^2 mindestens eine Gruppe $-Z^2-$ der Formel



10

enthält, worin

R^1 gleich oder verschieden sein kann und aus der Gruppe ausgewählt wird, die besteht aus: C_1 bis C_{22} Alkyl, Fluor(C_1 - C_{10})alkyl und C_6 - C_{10} Aryl, und $n_1 = 20$ bis 1000 bedeutet,

15

V^1 ausgewählt wird aus zweiwertigen, geradkettigen, cyclischen oder verzweigten, gesättigten, ungesättigten oder aromatischen Kohlenwasserstoffresten mit bis zu 1000 Kohlenstoffatomen, die gegebenenfalls eine oder mehrere Gruppen, ausgewählt aus

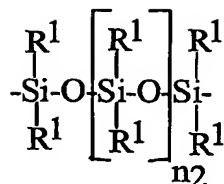
20

-O-, -CONH-,

-CONR²-, worin R^2 wie oben definiert ist, wobei die Gruppen R^2 in den Gruppen V^1 und V^2 gleich oder verschieden sein können,

25

-C(O)-, -C(S)- und $-Z^1-$ enthalten kann, worin $-Z^1-$ eine Gruppe der Formel



ist, worin

R^1 wie oben definiert ist, wobei die Gruppen R^1 in den Gruppen V^1 und V^2 gleich oder verschieden sein können, und

$n_2 = 0$ bis 19 bedeutet,

und der Rest V¹ gegebenenfalls durch eine oder mehrere Hydroxylgruppen substituiert sein kann, und

V³ einen drei- oder höherwertigen, geradkettigen, cyclischen oder verzweigten, gesättigten, ungesättigten oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 1000 Kohlenstoffatomen darstellt, der gegebenenfalls eine oder mehrere Gruppen, ausgewählt aus

-O-, -CONH-, -CONR²-, worin R² wie oben definiert ist, -C(O)-, -C(S)-, -Z¹-, das wie oben definiert ist, -Z²- das wie oben definiert ist, und Z³, worin Z³ eine drei- oder höherwertige Organopolysiloxaneinheit ist, enthalten kann, und

der gegebenenfalls durch eine oder mehrere Hydroxylgruppen substituiert sein kann.

wobei in der genannten Polysiloxan-Verbindung jeweils eine oder mehrere Gruppen V^1 , eine oder mehrere Gruppen V^2 und/oder eine oder mehrere Gruppen V^3 vorliegen können,

mit der Maßgabe,

- dass die genannte Polysiloxan-Verbindung mindestens eine Gruppe V^1 , V^2 oder V^3 enthält, die mindestens eine Gruppe $-Z^1-$, $-Z^2-$ oder Z^3 enthält, und

- dass die drei- und vierwertigen Reste Q entweder der Verzweigung der aus Q und V gebildeten Hauptkette dienen, so dass die Valenzen, die nicht der Bindung in der Hauptkette dienen, weitere aus $-[Q-V]$ -Einheiten gebildete Verzweigungen tragen, oder die drei- und vierwertigen Reste Q sättigen sich mit Resten V^3 innerhalb einer linearen Hauptkette ohne Bildung einer Verzweigung ab, und worin die aus Ammoniumgruppen resultierenden positiven Ladungen durch organische oder anorganische Säureanionen neutralisiert sind, und deren Säureadditionssalze.

11) Formulierung nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Amino- und/oder Ammonium-Polysiloxan-Verbindung b2) eine Polysiloxan-Verbindung ist, die in den Seitengruppen einer Polyorganosiloxanhauptkette Amino- und/oder Ammoniumgruppen enthält.

12) Formulierung nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass das silikonfreie Tensid als Komponente c), mindestens ein Bestandteil ist, der aus nicht-polymerisierten, organischen, quaternären Ammonium-Verbindungen ausgewählt wird.

13) Formulierung nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass der Koazervatphasenbildner als Komponente d) mindestens einen Bestandteil enthält, der aus kationischen, silikonfreien Polymer-Verbindungen ausgewählt wird.

14) Formulierung nach einem der Ansprüche 3 bis 13, dadurch gekennzeichnet, die feste Trägersubstanz f) mindestens ein Bestandteil ist, der aus der Gruppe der wasserlöslichen Verbindungen ausgewählt wird, die bei 20°C eine Löslichkeit in Wasser von mindestens 100 Gramm/Liter aufweisen.

15) Formulierung nach einem der Ansprüche 3 bis 14, dadurch gekennzeichnet, die flüssige Trägersubstanz g) mindestens ein Bestandteil ist, der aus der

Gruppe ausgewählt wird, die aus Wasser und wassermischbaren organischen Lösungsmitteln besteht.

- 5 16) Formulierung nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass sie bei 40°C fest oder flüssig ist.
- 17) Verfahren zur Herstellung der Formulierung nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dass die Schritte umfasst:
- 10 a) Mischen der Komponenten a) und b) zu einer homogenen Vormischung, und
- b) wahlweise Einbringen der Komponenten c), d) und/oder e).
- 18) Verwendung der Formulierung nach einem der Ansprüche 1 bis 16 in kosmetischen Formulierungen, in Waschmitteln oder zur
- 15 Oberflächenbehandlung von Substraten.
- 19) Verwendung der Formulierung nach einem der Ansprüche 1 bis 16 und 18 zur Faserbehandlung bzw. Faserausrüstung.
- 20 20) Verwendung der Formulierung nach einem der Ansprüche 1 bis 16, 18 und 19 als Formulierung zur Behandlung von Textilien und anderen natürlichen und synthetischen faserartigen Materialien, einschließlich Papier.
- 25 21) Verwendung der Formulierung nach einem der Ansprüche 1 bis 16, 18, 19 und 20 als Weichmacher.